

Universidad Autónoma de Madrid



**Sulfuros metálicos para la conversión de
energía: Síntesis, caracterización y uso en
celdas fotoelectroquímicas para la
generación de hidrógeno**

Tesis Doctoral

Mariam Barawi Morán

Dirigida por

Isabel Jiménez Ferrer

Memoria de Tesis presentada por:

Mariam Barawi Morán

Para optar al grado de Doctora en Energías y Combustibles por la

Universidad Autónoma de Madrid

Directora de Tesis:

Prof. Isabel Jiménez Ferrer

Madrid, Mayo de 2015

“Desde luego hay muy pocas experiencias o descubrimientos capaces de procurar ventajas inmediatas, excepto, quizá, la de la sorpresa o la admiración. El descubrimiento ofrece un placer desconocido para cualquiera salvo para las mentes verdaderamente racionales, mezclado con una satisfacción que bordea un grado irresistible de orgullo, inseparable de la conciencia de haber ampliado los límites del conocimiento humano.”

Jan IngenHousz, descubridor del fenómeno de la fotosíntesis, 1778.

A mis padres y hermanas

A ti.

Agradecimientos

A lo largo de estos tres años y algo más de tres meses, son muchas las personas que colaboran en un proyecto. El desarrollo de una Tesis Doctoral conlleva un enorme esfuerzo personal, pero también colectivo. En mi caso particular, son muchos los que han participado de esta aventura, sin los cuales, nunca hubiese sido posible terminarla.

En primer lugar quería dar las gracias a mi directora de tesis, Isabel, por brindarme la oportunidad de comenzar en el fascinante mundo de la investigación, y después, por demostrarme tu apoyo durante todo este camino. Muchas gracias por la disponibilidad, por quebrarte la cabeza conmigo, por animarme y enseñarme, y sobre todo por ser el mejor ejemplo posible y demostrarme que, a pesar de todo, y de todas las trabas, merece la pena. Muchas gracias Isabel.

Muchas gracias a Carlos Sánchez, de quien he intentado aprender todo lo que he podido. Me has enseñado muchas cosas, pero lo más importante es el profundo amor y respeto que desprendes por la ciencia y la enseñanza. Gracias a toda la gente que ha compartido y comparte el laboratorio MIRE conmigo. A Paco por la disponibilidad y por venir conmigo a cortar carreteras cuando ha sido necesario, a Julio porque siempre sabe sacarme una sonrisa cuando lo veo en el laboratorio, a Andrés por animarme durante este tiempo, a Clama, gracias porque siempre me has echado una mano cuando lo he necesitado. Fabrice, gracias por el apoyo y las conversaciones durante las comidas. A Xose, muchísimas gracias por toda la ayuda que me has dado durante este tiempo, la disponibilidad y el apoyo, parte de esta tesis es también gracias a ti. Gracias a Edu, por ser un grandísimo compañero, que siempre saca un momento para echarte una mano, por todos los ratos en el labo y fuera, por las risas, por ser mi amigo. Muchísimas gracias a Fernando, me has ayudado enormemente durante todo este tiempo, y sobre todo gracias por tu alegría, tu buen humor y tu cariño. El laboratorio MIRE estaría cojo sin ti.

Gracias también a las personas que han formado parte del grupo y ya no están, en especial a Marine y Satoko, que además de grandes compañeras se han convertido en grandes amigas.

Querría también agradecer a las personas que forman el laboratorio de Equipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares (CMTR), Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE), por la buena acogida que me dieron durante el tiempo de mi estancia. Especialmente a Fermín Cuevas, gracias por prestarme tu ayuda siempre que lo necesité y por los ratos compartidos en Paris... Italia...

Gracias a todos los magníficos investigadores y profesionales que aportaron su granito de arena estos últimos años. A Gema San Vicente por iniciarme en este mundillo al dirigir mi proyecto fin de máster, y gracias también a ti y a Ángel Morales por dejarnos ir a medir a vuestro laboratorio siempre que lo hemos necesitado. Gracias también a la profesora Pilar Ocón por la amabilidad y por permitirme utilizar su laboratorio cuando lo he requerido. Gracias también a Jaime y Edu de *Nanotec* por las medidas de AFM que realizaron para este trabajo. A toda la gente del *Sidi* y *SegalInnex*, por su colaboración en esta tesis. Muchas gracias a Feliz, por tus dibujos del sistema solar hidrógeno y del funcionamiento de celda fotoelectroquímica.

Son muchas las horas que se pasan en la universidad y hubiesen sido mucho más duras sin la compañía de un grupo de personas que amenizase las comidas cada día. Gracias a todos los que habéis compartido conmigo ese espacio y esos *tuppers*, a los que ya os fuisteis, Cyntia, Irene, Emilie y Abraham, y a los que seguís día a día compartiendo risas y penas, gracias a Manu (a ti especialmente te agradezco la colaboración en la portada de esta tesis), Mikel, Laura, y especialmente a Ricardo, por las charlas sobre la vida y las impedancias, y a Arturo, por los ratos dentro y fuera de la universidad, las risas y las cañas.

No podía olvidarme en estas palabras de mis amigos, sin los cuales difícilmente hubiese terminado con éxito esta tarea. En primer lugar a mis amigas de siempre, las de toda la vida, gracias porque cada rato con vosotras es un soplo de aire fresco, renovador y evocador de las cosas realmente importantes. Gracias a Cristina, Laura,

Martita, Cristina, Mónica y a la nueva incorporación Lucia, por vuestro apoyo, cariño e incuestionable amistad.

A mis amigos del barrio, del grupo de tiempo libre, formar parte de ese espacio ha calado en mí para siempre. Porque garrido *is different*. Gracias especialmente a Bea, David, Diego, Sara, Miri y Héctor, me habéis apoyado siempre. Me siento muy afortunada de tener amigos como vosotros.

A los quimicuchos, compañeros de carrera y de fatigas, especialmente a Sandra y a Nacho. Por tantas horas de biblioteca, estrés, nervios... Pero también por las cañas, los San Albertos y los fines de semana de escapadas.

Gracias también a toda mi familia erasmus, por compartir conmigo probablemente el año más aventurero de mi vida. Por las horas en la Piazza, los viajes en furgoneta, las horas de estudio con sabor a café y nutella... De ese año me llevo el haber conocido a la mejor amiga y compañera posible, a Bea. Gracias a ti especialmente por demostrarme el significado de la verdadera amistad, por levantarme siempre que lo he necesitado, por el apoyo, y sobre todo por las innumerables carcajadas que acaban siempre en lágrimas de felicidad.

Gracias a toda mi familia, por el amor, cariño y comprensión que siempre han demostrado. A mis hermanas, Cyntia y Aida, porque las adoro y por su incuestionable apoyo y amor, porque sé que pase lo que pase, siempre os tendré, os quiero muchísimo. A mis padres, Bassam y M^a Jesús, por la maravillosa educación que me habéis dado, sois, sin lugar a duda, la mayor de mis suertes. Gracias por el amor, el apoyo, la alegría y por formar la maravillosa familia a la que tengo la inmensa fortuna de pertenecer. Os quiero.

Por último, gracias a ti, Álvaro. Gracias por tu apoyo y comprensión, por creer en mí y aguantar mis cambios de humor, por tu alegría, por soñar conmigo, por luchar conmigo... Gran parte de esta tesis es obra tuya. Eres el mejor compañero de vida posible. Te quiero.

Contenido General

Capítulo 1. Introducción a las celdas electroquímicas. Estado del Arte

1. Introducción. Panorama energético actual	7
1.1. El hidrógeno como vector energético	12
1.2. Principios de las celdas fotoelectroquímicas	14
1.3. Materiales utilizados en celdas fotoelectroquímicas	17
1.4. Estado del Arte	24

Capítulo 2. Técnicas experimentales utilizadas para la fabricación y caracterización de los diferentes materiales

2.1. Métodos de preparación de las muestras.....	44
2.2. Estudio de la estructura de los materiales	50
2.3. Caracterización morfológica de los materiales	54
2.4. Caracterización de las propiedades de transporte	60
2.5. Técnicas de caracterización de las propiedades ópticas.....	64
2.6. Caracterización mediante técnicas electroquímicas.....	66
2.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	75
2.8. Cuantificación del hidrógeno fotogenerado. Espectrometría de masas.	83

Capítulo 3. Trisulfuro de Titanio. Estudio del crecimiento y de su utilización como fotoelectrodo para la conversión de la energía en celdas fotoelectroquímicas

3.1. Síntesis y mecanismo de formación del TiS_3	99
3.2. Caracterización estructural y morfológica del TiS_3 a diferentes temperaturas.....	112
3.3. Espectroscopia óptica. Calculo de la Energía de banda prohibida.....	118

3.4. Caracterización de las propiedades electroquímicas	127
3.5. Posicionamiento de las bandas de energía del TiS ₃ . Determinación del potencial de banda plana mediante EIS	149
3.6. Fotogeneración de hidrógeno en celda fotoelectroquímica utilizando TiS ₃ como fotoelectrodo.....	156
3.7. Cinética del proceso fotoelectroquímico estudiado mediante Espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS).....	168
Conclusiones	183

Capítulo 4. Sulfuro de Paladio. Síntesis, Caracterización y Utilización como electrodo en celdas de fotogeneración de hidrógeno.

4.1. Fabricación de los electrodos.....	199
4.2. Caracterización estructural, eléctrica y morfológica del PdS.....	201
4.3. Estudio de la Energía de banda prohibida del PdS mediante espectroscopia óptica	207
4.4. Propiedades electroquímicas del Sulfuro de Paladio	211
4.5. Determinación de la posición de las bandas de valencia y conducción en el diagrama de Energía	220
4.6. Fotogeneración de hidrógeno a partir de medidas de fotoelectroquímica	224
4.7. Estudio de la interfase PdS/electrolito por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	230
4.8. Crecimiento de sulfuro de paladio a diferentes temperaturas. Influencia de la aparición de nuevas especies en las propiedades de fotogeneración	236
Conclusiones	254

Capítulo 5. Pirita dopada con Titanio. Síntesis y caracterización fotoelectroquímica

5.1. Síntesis de las películas delgadas de Pirita (FeS_2) dopada con titanio a diferentes temperaturas	263
5.2. Caracterización estructural, morfológica y de las propiedades de transporte de las películas de Pirita	265
5.3. Caracterización electroquímica	271
5.4. Determinación de la posición de las bandas de energía de la Pirita.....	276
5.5. Fotogeneración de hidrógeno con electrodo de Pirita dopada con Titanio	281
5.6. Comportamiento cinético de la pirita	286
5.7. Comportamiento como fotogeneradores de hidrógeno de los electrodos formados por Pirita dopada con Ti y TiS_3	292
Conclusiones	299
Conclusiones generales	305
 Anexo. Almacenamiento de hidrógeno en láminas delgadas de magnesio y sulfuros de titanio	

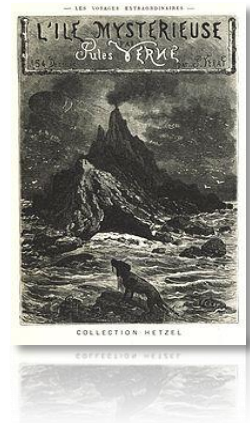


CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN A LAS CELDAS
FOTOELECTROQUÍMICAS.
ESTADO DEL ARTE

***E**l agua será el carbón del futuro...*

“Creo que el agua será empleada algún día como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno que la constituyen, utilizados asilada o simultáneamente, suministrarán una fuente de luz y calor inagotables”



“La isla misteriosa”, Julio Verne, 1870.

Contenido

1. Introducción. Panorama energético actual	7
1.1. El hidrógeno como vector energético	12
1.2. Principios de las celdas fotoelectroquímicas	14
1.3. Materiales utilizados en celdas fotoelectroquímicas.....	17
1.3.1. El modelo de bandas de Energía	17
1.3.2. Propiedades ópticas de los semiconductores	19
1.3.3. La unión semiconductor-Electrolito	20
1.3.4. Requerimientos para utilizar un material en una PEC	22
1.4. Estado del Arte	24
Objetivo de esta tesis	31
Bibliografía	32

1. Introducción. Panorama energético actual

El sistema actual de producción de energía primaria está basado fundamentalmente en los combustibles fósiles, alcanzando los mismos un porcentaje actual del 78.4% en el consumo mundial de energía primaria, según el último informe de REN21 de 2014 (*Renewable Energy Policy Network for the 21th Century*)¹. Este panorama exhibe multitud de inconvenientes, relacionados con aspectos medioambientales, la dependencia energética que esto genera en la mayoría de los países, y la posibilidad futura de agotamiento de estos combustibles además de la dificultad en aumento para la obtención de los mismos (perforaciones más profundas y agresivas para encontrar nuevos pozos de petróleo, fractura hidráulica, gas de esquisto, etc.).

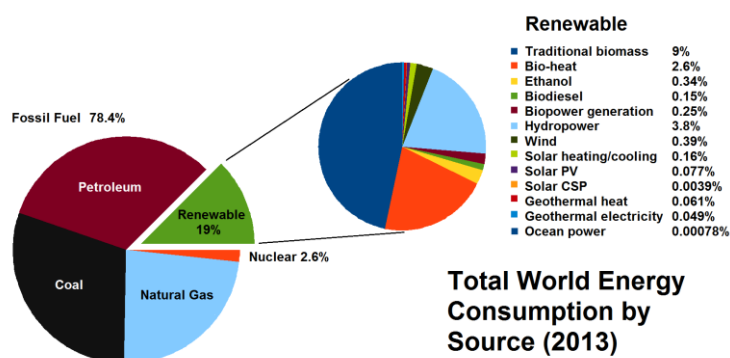


Figura 1.1. Consumo mundial global de energía por fuentes. Datos extraídos de REN21 *Renewables 2014 Global Status Report*¹.

Con respecto a los problemas medioambientales, son bien conocidos los ya probados y presentes “Efecto invernadero” y consecuente “Cambio Climático”. El efecto invernadero está provocando devastadoras consecuencias, siendo la principal el aumento de la temperatura global en el planeta con el consiguiente deshielo de los polos, que conlleva una subida en el nivel de los océanos, la extinción de especies, desaparición de los glaciares, la disminución del permafrost, etc.

Además de esto, multitud de estudios demuestran cómo ciertos gases, los llamados gases de efecto invernadero (*GEI*), son los principales responsables de este aumento de temperatura de los últimos años^{2,3}. Como principales *GEI* se encuentran el H_2O , el CO_2 , el CH_4 y el NO_2 y sus derivados, relacionados directamente con la oxidación de los combustibles fósiles, por lo que la reducción de su uso es fundamental para disminuir las emisiones de estos gases y frenar progresivamente este cambio climático. En el último informe presentado por el grupo de trabajo III del *IPCC* (Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2014⁴) alerta que un futuro aumento de la temperatura global del planeta de dos grados más tendría consecuencias gravísimas para el mismo, y que se debe llevar a cabo un enorme esfuerzo institucional para conseguir el cambio tecnológico. En la figura 1.2 vemos una representación de la concentración de CO_2 en *ppm* y la relación directa con el aumento de la temperatura media de la tierra.

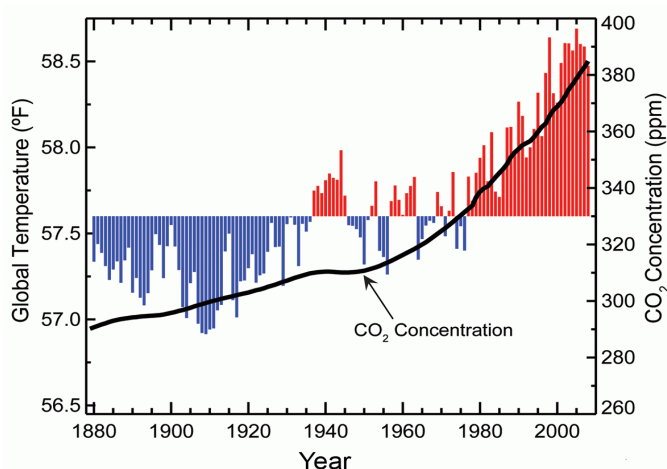


Figura 1.2. Representación del aumento en la concentración de CO_2 en la atmósfera relacionado con el incremento de temperatura experimentado desde 1880 (Fuente: National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)⁵

Además de estos problemas, actualmente existen muchos yacimientos explotados y explotables pero es razonable pensar que no será siempre así en un

futuro, este hecho añadido a la inestabilidad geopolítica de muchos de los países productores promueve la necesidad de un cambio en el planteamiento energético que conduzca al autoabastecimiento o independencia energética que además contribuya a disminuir la desigualdad en la accesibilidad a la tecnología de algunos países con menos recursos.

Debido a la creciente evolución de la sociedad industrializada y del desarrollo tecnológico, parece inevitable el incremento anual de la demanda energética y resulta complicado plantear soluciones que pasen por reducir el consumo global.

En la figura 1.3 vemos el consumo energético global mundial en millones de toneladas equivalentes de petróleo (*MTEP*), que en *kWh* sería $1TEP = 11\,630\,kWh$, desde 1988 hasta 2013⁶. Como vemos en esta figura en los últimos 20 años el consumo presenta una tendencia creciente con un ritmo cada vez mayor. En el último informe de *British Petroleum's 2014 Statistical Review of World Energy*⁶ el consumo anual de energía mundial durante 2013 fue de $\sim 17TW$ y se prevé que se alcance un consumo de al menos el doble en 2050.

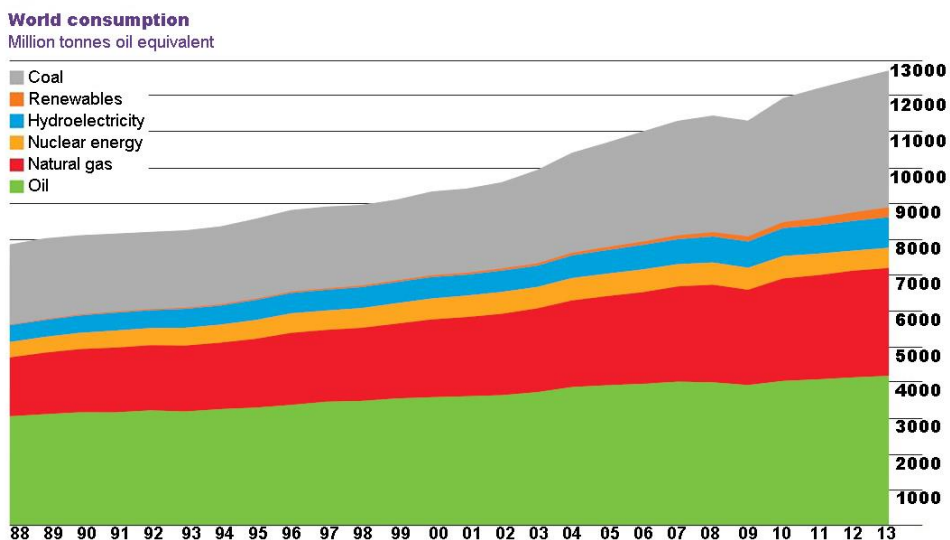


Figura 1.3. Consumo mundial de energía por fuente a lo largo de los años desde 1988 hasta 2013. Datos extraídos de “Statistical Review of World Energy 2014 BP⁶”.

Con este escenario, parece que la solución pasa inevitablemente por la implementación de sistemas energéticos alternativos, que remediarían tanto los problemas medioambientales como la inestabilidad y desigualdad entre países productores y consumidores. La Directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, fija como objetivos generales conseguir una cuota del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea (UE) y una cuota del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada estado miembro para el año 2020.

En España concretamente tenemos un gran problema de autoabastecimiento, que en el año 2013 se encontraba en el 30% de la energía primaria si analizamos los datos de *El libro de la Energía de España* del Ministerio de Industria, Energía y Turismo⁷. Dentro de la energía que producimos en España, un 50% corresponde a fuentes de energía renovables, entre las que encontramos la hidráulica, eólica, solar, geotérmica y biomasa.

Con respecto a la demanda de energía eléctrica, el año pasado (2014) se alcanzó un porcentaje del 42.8% de cobertura por tecnologías renovables si sumamos Solar termoeléctrica 2%, Solar fotovoltaica 3.1%, Eólica 20.4%, Hidráulica 15.4% y térmica renovable 1.9%⁸.

En este contexto, parece que España se encuentra en una posición geográfica con condiciones meteorológicas apropiadas y con el conveniente desarrollo tecnológico como para avanzar en esta dirección e implementar mayores porcentajes de potencia renovable instalada (actualmente ~50%, ver figura 1.4).

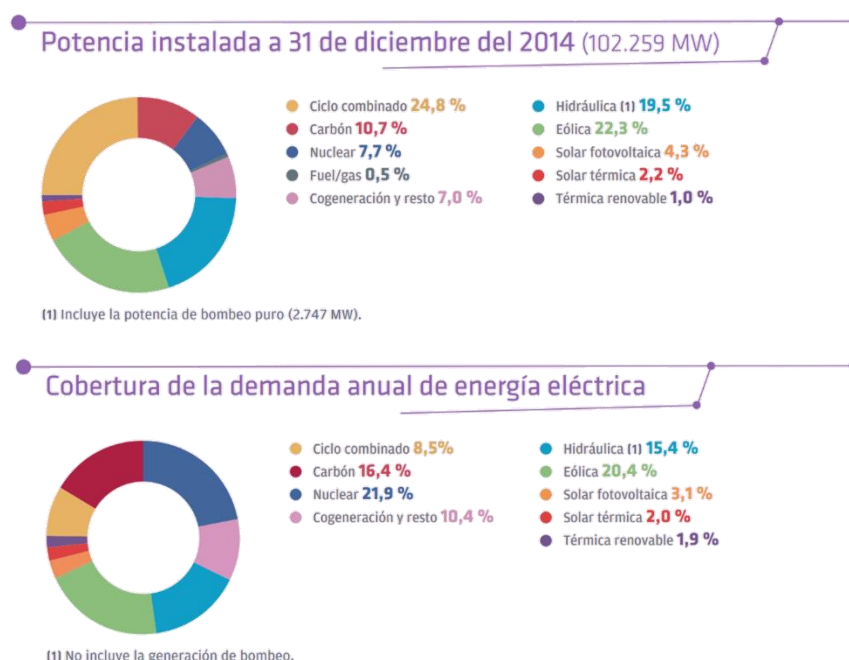


Figura 1.4. Potencia total instalada y Cobertura de demanda eléctrica en España en 2014 por tipo de tecnología. Fuente: Red Eléctrica española “Preliminary Report 2014”⁸.

El sol es la mayor de las fuentes de energía renovable, proporciona a la tierra un potencial de energía de $\sim 120000TW$ lo cual excede con creces las actuales y proyectadas demandas energéticas globales ($\sim 13 - 23TW$ para 2050)⁹. Es razonable por lo tanto pensar que el futuro en el desarrollo de las tecnologías energéticas se encuentre ligado con el sol de alguna manera.

Si bien es cierto que a primera vista parece lógico pensar que bastaría con una mayor implementación de tecnología renovable para comenzar a solucionar estos problemas, tanto la energía solar (fotovoltaica, solar térmica, etc.) como el resto de tecnologías renovables presentan fundamentalmente dos grandes problemas/desafíos para mejorar. Por una parte, la mayoría de las veces existe un desfase entre los picos de máxima generación y los picos de máximo consumo. Al

depender varias de ellas de agentes meteorológicos (sol, viento, etc.) en algunas ocasiones la generación no cumple con las necesidades y en otras se produce una sobreproducción que sobrecarga en la red. Por otra parte, dentro del mix energético el transporte alcanza un 40% si hablamos de 2013 en España⁷, por lo que este parecería el gran reto. Si queremos aplicar estas tecnologías limpias y renovables a este sector, es obligatorio pensar en los sistemas de almacenamiento de energía. Con este objetivo, la energía solar podría ser utilizada tanto para proporcionar energía eléctrica directa como para almacenarla como combustible limpio, en forma de hidrógeno.

1.1. El hidrógeno como vector energético

En 1788, *Lavoiser* aisló e identificó un elemento que, durante su combustión, liberaba una gran cantidad de energía: el hidrógeno (H_2). Le dio este nombre basándose en las palabras griegas “hidro” de agua y “geno” de generador. Su baja densidad (14.4 veces más ligero que el aire), hizo que, inicialmente, se utilizara como gas para hacer volar aeróstatos, aunque pronto se plantearía el uso como combustible debido que se trata de un elemento abundante, no tóxico, y a su alta densidad energética (120 MJ/Kg). En las primeras décadas del siglo *XIX*, *W. Grove* construyó la primera celda de combustible (generador eléctrico que se alimenta con hidrógeno y oxígeno) y en 1820 *W. Cecil* realizó las primeras pruebas con el gas como combustible en un motor térmico. Sin embargo, y como consecuencia de la aparición de los generadores eléctricos y de los motores de combustión interna alimentados por combustibles fósiles y, también, de las dificultades encontradas en la producción y almacenamiento del hidrógeno, este gas dejó de ser considerado desde el punto de vista energético durante los siguientes 150 años.

Afortunadamente, desde las décadas de los 70's¹⁰ se ha rescatado el hidrógeno en su posible papel de vector energético en un ciclo sostenible ¹¹⁻¹⁵. Este ciclo

consistiría en un sistema solar-hidrógeno capaz de obtener H_2 a partir de la disociación del agua mediante energía solar, para después acumularlo y utilizarlo en aplicaciones móviles bien en motores de combustión o pilas de combustible, obteniendo como residuo de nuevo, agua (figura 1.5). Existen dos cuellos de botella para abordar con el fin de conseguir una expansión de la tecnología del hidrógeno. El primero de ellos es su almacenamiento.

Actualmente son varios los sistemas que se utilizan para almacenar hidrógeno. Fundamentalmente se dividen en tres grupos: en forma de gas comprimido (botellas), en forma líquida (tanques de alta presión), y en sólidos (hidrogenación de materiales), presentando cada uno de ellos ventajas e inconvenientes. En los últimos años parece que existe una tendencia creciente al almacenamiento en materiales mediante fisisorción y quimisorción del hidrógeno^{15,16} ya que presenta altas capacidades de almacenamiento, seguridad en el proceso y reversibilidad¹⁷ para futuras aplicaciones.

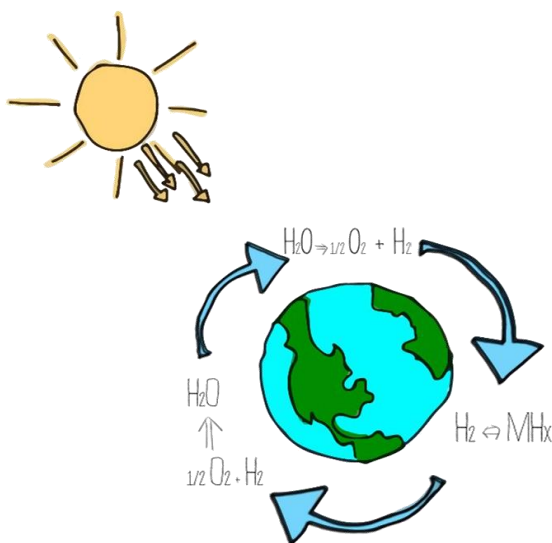
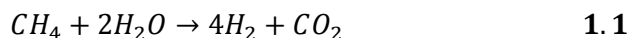


Figura 1.5. Esquema del sistema Solar-hidrógeno.

El otro cuello de botella es la forma de producción de este combustible. El aspecto renovable del hidrógeno dependerá por tanto de su forma de producción y

almacenamiento así como de su uso. Actualmente, gran parte del hidrógeno producido se hace a través de un reformado de metanol¹⁸ o gasificación de hidrocarburos pesados. Este proceso deja una gran cantidad de CO_2 como sub producto (ecuación 1.1) por lo que es manifiestamente un proceso de obtención no sostenible.



Por otra parte, es posible producir hidrógeno gracias a una tecnología respetuosa con el medio ambiente que está en creciente interés, ya que hasta hoy es uno de los métodos más eficientes para transformar la energía solar en este combustible limpio. Esta tecnología son las llamadas las celdas fotoelectroquímicas.

1.2. Principios de las celdas fotoelectroquímicas

La energía solar es capaz de cubrir sobradamente la actual y previsible a largo plazo (2050)⁹ demanda energética de todo el planeta. Con este escenario, parece evidente pensar que el planteamiento del cambio en el sistema energético pasa por encontrar la posibilidad de almacenar esta energía y poder utilizarla en los dispositivos móviles y en las horas de menor producción. Existen varias posibilidades para almacenar la energía solar.

Para la producción de combustible limpio, se pueden utilizar cultivos de plantas con bajas necesidades de fertilizantes y agua, como por ejemplo, la caña de azúcar, para producir grandes cantidades de biomasa y producir biocombustibles¹⁹. Además, la luz del sol puede ser utilizada por las células fotovoltaicas para producir electricidad la cual puede transformarse en combustible a través de procesos como la electrólisis del agua, por ejemplo. Asimismo, es posible almacenar la energía solar en modo de formación de enlaces químicos, como logra hacer la naturaleza a través la fotosíntesis (*Jan Ingenhousz, 1788*²⁰). Este enfoque es muy atractivo y

conveniente para resolver el desafío energético, ya que evita grandes pérdidas de energía en el proceso del transporte. Las celdas fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno basan sus principios precisamente en este proceso, la fotosíntesis.

El “Santo Grial” de la conversión y almacenamiento de energía solar es la fotoelectrólisis del agua utilizando materiales semiconductores, convertirla en energía eléctrica, y transformarla en el más simple enlace químico: H_2 ^{21,22} sin la necesidad de aportar ninguna forma energía externa más que la del sol. Una eficiente disociación del agua para la obtención de un vector energético como el hidrógeno podría convertirse en una nueva “fotosíntesis industrial” que podría proveer a la sociedad de un combustible limpio cuyo único producto de desecho después de su utilización (en motor de combustión o pilas de combustible) es el agua^{21,23–25}, reacción que vemos a continuación:

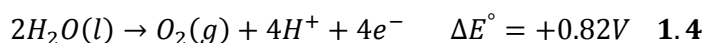


Las celdas fotoelectroquímicas tienen contacto directo del semiconductor con el electrolito y esto las hace atractivas en frente a las otras formas de conversión de energía solar en hidrógeno debido a que evitan de forma significativa gastos fabricación involucrados en el uso de electrolizadores conectados a células fotovoltaicas. Otra ventaja de la disociación del agua directamente en la superficie del semiconductor o del contraelectrodo es la facilidad para la creación de un campo eléctrico mediante el contacto semiconductor/electrolito²⁶ el cual va a ser el motor de este proceso.

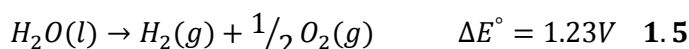
La reacción completa para la disociación del agua en las células fotoelectroquímicas está compuesta por dos semi-reacciones, la reacción de evolución de hidrógeno (*HER*, *ec.* 1.3)



y la reacción de evolución de oxígeno (OER, ec. 1.4):



donde la reacción global será la siguiente:



En la figura 1.5 vemos un esquema general del funcionamiento simple de una de estas celdas. En este caso el material se trata de un semiconductor de tipo *n*, por lo que se utiliza como fotoánodo. De tratarse de uno tipo *p*, lo haría como fotocátodo.

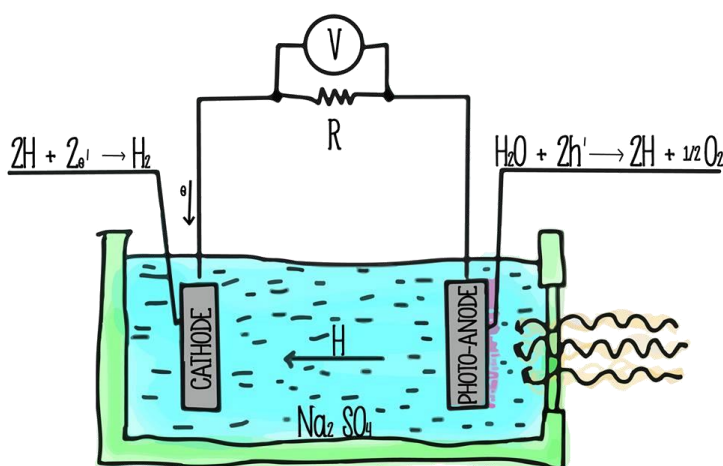


Figura 1.6. Esquema general del funcionamiento de una celda fotoelectroquímica utilizando como fotoelectrodo un semiconductor de tipo *n*.

En términos generales, el funcionamiento de estas celdas se basa en la absorción de la luz por parte del semiconductor, lo que genera un par electro-hueco. Si no existe recombinación, gracias al campo eléctrico formado por la unión semiconductor-electrolito, el electrón que ha alcanzado la banda de conducción se

moverá en dirección al cátodo donde tendrá lugar la reacción de reducción del agua para la formación del hidrógeno (ecuación 1.3). Del mismo modo, el hueco fotogenerado servirá para completar el ciclo de manera que oxidará al agua formando el oxígeno (ecuación 1.4)²⁴.

Para que esto suceda, son varios los requerimientos que debe cumplir un material para ser utilizado como fotoelectrodo en celdas fotoelectroquímicas. La electroquímica de los metales presenta diferencias con la fotoelectroquímica ya que los electrodos en la segunda están formados por materiales semiconductores los cuales se comportan y responden de manera distinta desde un punto de vista físico-químico.

1.3. Materiales utilizados en celdas fotoelectroquímicas

La electroquímica, a lo largo de su historia, se ha basado principalmente en la utilización de electrodos metálicos. La electroquímica de semiconductores es, relativamente, más reciente (años 70). Para introducirnos en el campo se deben establecer las diferencias entre metales y semiconductores al trabajar como electrodos de una celda electroquímica, como las que se presentan en la conductividad (modelo de bandas), la capacidad de absorción de la luz, o los procesos en la interfase semiconductor-electrolito.

1.3.1. El modelo de bandas de Energía

Los sólidos se clasifican en metales, semiconductores y aislantes, dependiendo de su conductividad y de la dependencia de esta con la temperatura. La conductividad viene determinada principalmente por la densidad de portadores de carga, aunque también influye, en menor proporción, la movilidad y la masa efectiva de dichos portadores. Los metales se caracterizan por presentar resistividades del orden de $10^{-6} \sim 10^{-4} \Omega cm$, las cuales aumentan de forma lineal

con la temperatura. En el caso de los materiales semiconductores, presentan una resistividad que varía entre 10^{-4} y $10^{10} \Omega cm$, y en este caso disminuyen exponencialmente con la temperatura. El tercer grupo de sólidos son los aislantes o dieléctricos, cuya resistividad ρ , es mayor que $10^{10} \Omega cm$.

Otra diferencia entre los metales y los semiconductores estriba en la ocupación de las bandas de energía electrónica (figura 1.7). En los metales, el nivel de *Fermi*, que es una medida de la energía media de los electrones en el sólido (línea negra discontinua) se sitúa dentro de una banda de energía llena de electrones (zona gris de solapamiento) y, por lo tanto, existen electrones en la superficie de *Fermi* (electrones deslocalizados). En los semiconductores, por el contrario, ya sean intrínsecos o extrínsecos, el nivel de *Fermi* está situado siempre dentro de la banda de energías prohibidas (banda prohibida, zona blanca), entre las bandas permitidas de valencia (rojo) y de conducción (azul) y, por lo tanto, la superficie de *Fermi* se encuentra vacía de electrones. Es por esto que los semiconductores poseen dos tipos de portadores de carga mientras que los metales poseen solo uno.

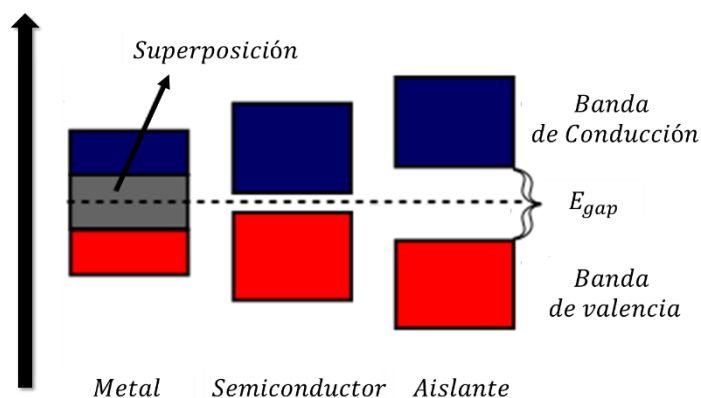


Figura 1.7. Posición de las bandas de energía de un material metálico, semiconductor y aislante.

En el caso de los semiconductores intrínsecos, el nivel de *Fermi* se encuentra situado justo en el medio de la zona prohibida, mientras que en los semiconductores dopados de conductividad tipo *n* se localiza muy cerca de la banda de conducción y

en los semiconductores de tipo p lo hace cerca de la banda de valencia. Esto hace que dichos semiconductores conduzcan por electrones o por huecos, respectivamente. Es posible modificar la posición del nivel de *Fermi* mediante la introducción de impurezas o vacantes de alguno de los elementos. Este proceso se conoce como dopaje del material²⁷⁻²⁹.

1.3.2. Propiedades ópticas de los semiconductores

La habilidad de un material semiconductor para absorber radiación *UV* o visible está determinada por la separación existente entre la banda de valencia (*BV*) y la banda de conducción (*BC*), lo que conocemos como energía de banda prohibida, o en inglés, energía del gap (E_{gap}). Tras la iluminación del semiconductor con una luz que posea una energía mayor a la diferencia de energía existente entre las bandas de energía, se excita un electrón pasando de la *BV* a la *BC*. Una vez que esto ha sucedido, pueden darse generalmente dos casos, que se produzca una transición directa o una transición indirecta. En la figura 1.8 vemos el ejemplo para ambas transiciones. En el primero de los casos, el máximo de la *BV* y el mínimo de la *BC* coinciden, y la gran mayoría de las transiciones electrónicas a través de la banda prohibida se van a producir entre estados energéticos próximos a estos valores extremos. En este caso, los valores del vector de onda, k , son próximos a cero.

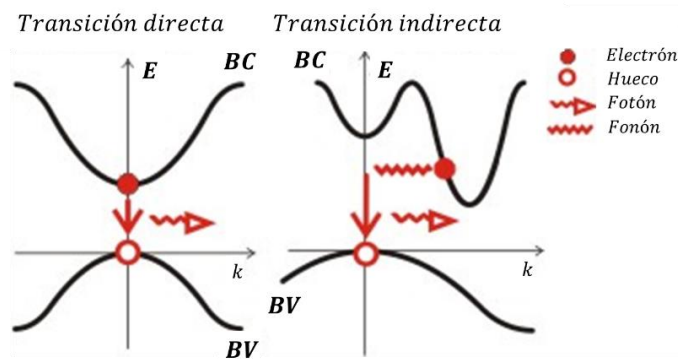


Figura 1.8. Transiciones ópticas directas e indirectas posibles entre bandas de energía de un material semiconductor.

En el caso de las transiciones indirectas, existe un desfase entre el máximo de BV y el mínimo de la BC por lo que el vector de onda presentará un valor diferente a 0. Es lo que se conoce como situación de E_{gap} indirecto^{30,31}.

Utilizando el coeficiente de absorción de un material, existen varios métodos de ajuste para determinar qué tipo de transición presenta. Estos métodos serán explicados en el capítulo de técnicas experimentales.

1.3.3. La unión semiconductor-Electrolito

Todos los fenómenos físico-químicos asociados con los sistemas fotoelectroquímicos están basados en la formación de la unión semiconductor electrolito. Al poner en contacto el material semiconductor con el electrolito, los niveles de Fermi de los mismos van a tender al equilibrio^{30,32,33}. La formación de la unión electrolito-semiconductor controla la mayoría de los procesos determinantes en las reacciones fotoelectroquímicas²³.

Dado que la energía media de los electrones (determinada por el valor del nivel de Fermi E_F) en el semiconductor es mayor que en los niveles electrónicos libres de la especie oxidante del par *redox* en disolución, se producirá una transferencia espontánea de electrones desde el semiconductor hacia los niveles vacíos de la especie oxidante hasta que se alcance el equilibrio. Como consecuencia de esta transferencia de carga se produce un doblamiento de las bandas de valencia y de conducción hacia niveles de energía más bajos en el caso de un semiconductor tipo n , y hacia arriba si se trata de un semiconductor de tipo p . Este doblamiento está relacionado directamente con el potencial en reposo medido en circuito abierto en configuración de tres electrodos. En la figura 1.9 vemos un esquema de este doblamiento de las bandas al poner en contacto el semiconductor con el electrolito.

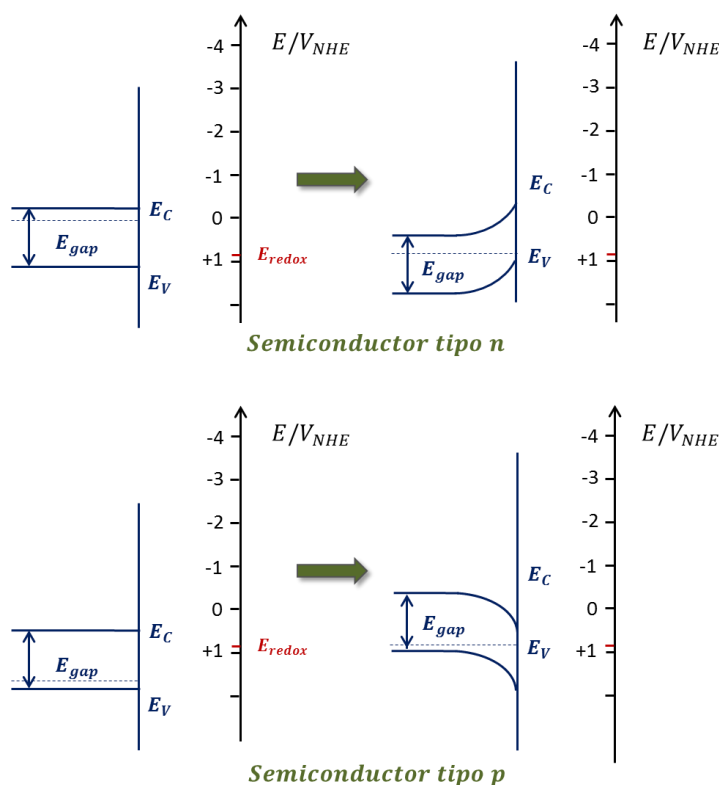


Figura 1.9. Diagrama de niveles energéticos de un Semiconductor tipo n y un Semiconductor tipo p con respecto al electrodo normal de hidrógeno antes y después de poner en contacto con el electrolito Na_2SO_3 0.5M.

Esta transferencia de carga tiene lugar hasta llegar a la situación de equilibrio termodinámico. El resultado de este paso de electrones desde el semiconductor al electrolito, hace que se produzca un cambio en el mecanismo de conducción, que pasa de ser electrónica a iónica. Como consecuencia el semiconductor pierde electroneutralidad, cargándose positivamente (figura 1.10), mientras que el electrolito tendrá un exceso de cargas negativas. Esta distribución de cargas da lugar a la formación de una doble capa eléctrica, a través de la cual se produce una caída de potencial, y un campo eléctrico que se opone a que la transferencia de carga continúe y pueda alcanzarse el equilibrio termodinámico. La diferencia inicial entre el potencial electroquímico del semiconductor y del electrolito es el parámetro determinante de la magnitud de la transferencia de carga^{25,34,35}.

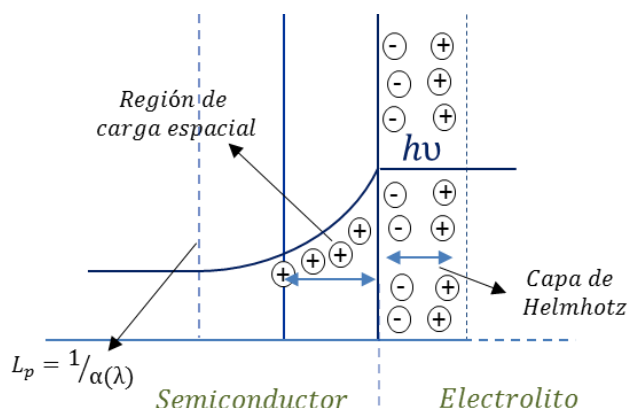


Figura 1.10. Zonas características del contacto semiconductor-electrolito. Longitud de penetración de la luz (L_p), región de carga espacial (zona de decaimiento) y doble capa de Helmholtz.

La distribución de carga en la unión semiconductor-electrolito sigue una distribución típica como la que puede verse en la figura 1.10. La anchura de la región de carga espacial depende de la interfase semiconductor-electrolito mientras que la longitud de penetración de la luz (L_p) es una característica intrínseca del material, que depende de su coeficiente de absorción.

1.3.4. Requerimientos para utilizar un material en una PEC

Los principios básicos físico-químicos aplicados a la fotoelectrólisis se han explicado a lo largo de los años por numerosos autores^{21,35-38}. Existen fundamentalmente dos requerimientos mínimos para producir la fotoelectrólisis del agua utilizando un fotoelectrodo semiconductor simple sin la aplicación de un potencial externo. El primero es que la energía libre almacenada en el par electrón-hueco fotogenerado en el semiconductor debe ser suficientemente alta como para superar la separación energética entre los niveles de energía de las especies *redox* H^+/H_2 y O_2/H_2O , i. e, teóricamente 1.23eV . El segundo de ellos es que los niveles de energía libre de los huecos y electrones fotogenerados tienen que ser menor que O_2/H_2O y mayor que H^+/H_2 , respectivamente, para que pueda llevarse a cabo la

oxidación y la reducción del agua. Esencialmente, esto significa que la banda de conducción del material debe situarse por encima del par *redox* H^+/H_2 y la banda de valencia por debajo del par *redox* O_2/H_2O . En la práctica, se necesita una energía libre adicional (sobrepotencial) para conducir los electrones y los huecos a la generación de hidrógeno y oxígeno lo que implica que el material debe tener una energía de banda prohibida mayor. En la práctica se ha estimado que esta energía es del orden de $1.8 - 2.0 eV$ ³⁹.

Además de estos requerimientos, el material debe ser estable en disolución acuosa y a lo largo del paso de corriente a través de él. En la figura 1.11 vemos un ejemplo de algunos semiconductores utilizados como fotoelectrodos en celdas fotoelectroquímicas con las posiciones de sus bandas de valencia y conducción.

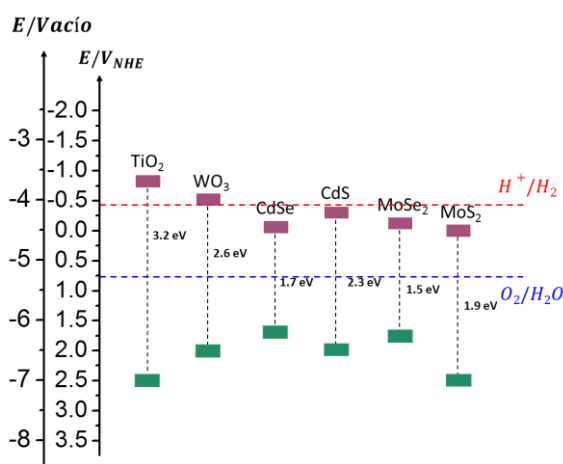


Figura 1.11. Posiciones de las bandas de energía de varios materiales semiconductores utilizados como fotoelectrodos a $pH=7$ ^{40,41}.

Como se puede observar los óxidos metálicos presentan generalmente una energía de banda prohibida mayor que los calcogenuros metálicos. En los representados, tanto el TiO_2 como el WO_3 cumplen los requerimientos anteriormente presentados, si bien es cierto que presentan unas eficiencias muy pequeñas debido a que absorben únicamente en la región ultravioleta del espectro

solar. Por otra parte, los sulfuros o seleniuros metálicos tienen la capacidad de absorber energía en la zona del espectro visible, pero en muchos casos esta energía no es suficientemente grande como para completar la disociación del agua. Además, en los casos que vemos en la figura 1.11, presentan la banda de conducción a una energía inferior al par *redox* de reducción del agua a hidrógeno³⁵.

Existen por lo tanto varias posibilidades en la búsqueda y mejora de los materiales ideales para las aplicaciones en celdas fotoelectroquímicas (photoelectrochemical cells, *PEC*) que vamos a agrupar en tres principales líneas de investigación actuales: El dopaje de los óxidos metálicos y control de la estequiometría para reducir la energía de banda prohibida y de esta manera absorber parte del espectro solar de la franja visible, la búsqueda de nuevos sulfuros metálicos con mayor energía de banda prohibida o mejor posición de la banda de conducción y utilización de un agente de sacrificio para cerrar el ciclo de oxidación, y las células tándem, las cuales combinan dos o más electrodos para mejorar esta transferencia de carga y eficiencia.

1.4. Estado del Arte

Las celdas de fotoelectrólisis requieren materiales semiconductores que absorban de manera eficiente la luz solar y sostengan durante períodos prolongados de manera eficiente la reacción de disociación del agua sin pérdidas cinéticas sustanciales. Por lo tanto, las propiedades del material de los semiconductores desempeñan un papel central que va desde su estudio fundamental hasta el desarrollo de dispositivos a escala industrial. La considerable cantidad de trabajo realizado hasta la fecha^{42,43} sugiere que la búsqueda de semiconductores que “cosechan” la luz de manera eficiente, a la vez que satisfacen los criterios termodinámicos y cinéticos estrictos para disociar el agua no es tarea fácil.

A pesar de que *Bequerel*, con su medida del efecto fotovoltaico⁴⁴ de un electrodo de cloruro de plata *AgCl* iluminado en 1839 puede ser visto como el fundador de la fotoelectroquímica, son las medidas de *Honda y Fujishima*⁴⁵ publicadas en 1972 las que realmente muestran el potencial de los sistemas fotoelectroquímicos para convertir y almacenar la energía solar en forma de energía química. En este experimento, Honda y Fujishima utilizaron TiO_2 como fotoánodo para producir hidrógeno desde el agua usando la energía de la luz.

Desde entonces hasta la actualidad son muchos los materiales que se han estudiado con el fin de alcanzar este propósito. En general, los materiales semiconductores que se comportan como fotoánodos (de conductividad tipo *n*) son más estables y más fácilmente disponibles que los fotocátodos. Como consecuencia de ello, gran parte del trabajo realizado en las últimas décadas se ha centrado en materiales para fotoánodos, a pesar del hecho de que la oxidación del agua impulsada por la luz es generalmente una reacción más lenta que la reducción de agua. La energía de banda prohibida (E_g) del fotoánodo debe ser lo suficientemente pequeña para recoger la mayor cantidad de radiación solar que sea posible, pero suficientemente grande como para generar fotovoltaje suficiente para conducir a la reacción de oxidación del agua bajo iluminación a la velocidad requerida.

Los óxidos de los metales de transición *Ti(IV)*, *Nb(V)*, y *W(VI)* han sido considerados como candidatos en muchos de los trabajos debido a que presentan un E_g suficientemente alto como para producir la disociación del agua^{38,46}, pero eficiencias de conversión de energía luminosa en química muy limitadas debido a que, como explicábamos anteriormente, sólo son capaces de absorber en el región UV-Visible del espectro solar la cual contribuye solo como el 4% del total. A pesar de esto, el TiO_2 es probablemente el material que más se ha investigado como fotoánodo en los últimos años⁴⁷⁻⁴⁹. El WO_3 y Fe_2O_3 han sido también ampliamente

investigados presentando similares E_g y por tanto similares absorciones de radiación solar. La banda de valencia de los óxidos metálicos generalmente está formada por orbitales $2p$ del O . Como consecuencia de esto, la energía de la banda de valencia de la mayor parte de los óxidos está posicionada muy por debajo del nivel *redox* de fermi de O_2/H_2O por lo que la foto-oxidación del agua es factible. Sin embargo en muchos de ellos la banda de conducción esta principalmente formada por orbitales metálicos, lo que hace que se encuentre por debajo del nivel *redox* de fermi de H^+/H_2 . Esto implica que para conseguir una completa disociación del agua se deba aplicar un pequeño potencial externo⁵⁰, o la necesidad del dopaje para reducir la energía de banda prohibida⁴⁸.

Por otra parte, los sulfuros metálicos presentan habitualmente E_g menores que los óxidos, lo cual los convierte en excelentes recolectores de energía en la región del visible del espectro solar. Presentan generalmente posiciones más altas en el diagrama de energía de las bandas de valencia debido a que están formadas por orbitales $3p$ del S lo cual hace que la reducción del H_2O hasta H_2 sea termodinámicamente favorable⁵¹. Sin embargo, presentan dificultades para llevar a cabo la reacción de oxidación debido a los orbitales $2p$ de S de la banda de valencia, lo cual la posiciona por encima del nivel *redox* de O_2/H_2O . Esta limitación hace que no sean capaces de producir la completa disociación del agua pura, y conlleva al uso de agentes de sacrificio para posibilitar la reacción de fotogeneración de hidrógeno. Por ejemplo, los sulfuros metálicos presentan siempre excelentes propiedades fotocatalíticas en presencia de Na_2S y Na_2SO_3 como agentes de sacrificio. La función de estos agentes será la de completar el ciclo de transporte eléctrico mediante la recogida de los huecos fotogenerados en el semiconductor y la consecuente oxidación de los pares *redox* que contienen ($SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ en el caso del Na_2SO_3 , por ejemplo)⁴². Otro gran problema a solucionar dentro del grupo de los sulfuros como fotoelectrodo es la falta de estabilidad de estos frente al paso de corriente.

Además de óxidos y sulfuros, actualmente también se trabaja con nitruros y carburos como SiC y GaN los cuales cumplen los criterios termodinámicos para la disociación del agua desde el punto de vista de la absorción de la energía solar, pero son altamente inestables en disolución acuosa y exhiben corrosión y degradación química³⁵.

Durante los últimos 50 años, se han conseguido muchos progresos en la fotoelectroquímica de semiconductores, y se han estudiado y publicado resultados con multitud de materiales. En la tabla 1.1 se presenta una visión general de los resultados obtenidos recientemente. En fotoelectroquímica de semiconductores son muchas las posibilidades de medida, lo cual dificulta mucho la comparación entre unos materiales y otros. En primer lugar, es necesario fijar el sistema de referencia, si estamos midiendo en dos o tres electrodos, y frente a qué tipo de electrodo ($Ag/AgCl, NHE \dots etc$). Además, es muy importante especificar que tipo de iluminación y con qué potencia se está efectuando la medida. Normalmente para materiales que absorben en el visible se usa una referencia de $A. M. 1.5$ que viene a ser la referencia del espectro solar de irradiación con un ángulo de incidencia determinado ($\varphi = 48.2^\circ$)⁵². Por otra parte, las medidas pueden realizarse con muy diferentes electrolitos, y en presencia o no de agentes de sacrificio o co-catalíticos^{42,48,53}.

Con respecto a las eficiencias, es posible cuantificar la eficiencia cuántica del material, es decir, la conversión de energía luminosa en energía eléctrica, y por otra parte la eficiencia de conversión de energía a hidrógeno (Solar-to-hydrogen, STH) que sería la conversión de la energía irradiante (sol) en energía química (hidrógeno). Con este escenario, y dado que además cada material por su tipo de conductividad y composición presenta propiedades muy diferentes, existe un alto grado de dificultad a la hora de comparar resultados publicados de unos materiales con otros.

Para hacer comparables unos de otros en la tabla 1.1 se presenta la densidad de fotocorriente obtenida y los potenciales de polarización que se han utilizado. Destacan entre todos ellos el CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 los cuales tienen fotocorrientes muy elevadas a potenciales de polarización no muy altos. El TiO_2 también presenta buenas respuestas a 0 vs $Ag/AgCl$.

Material	$j_{ph} (mAcm^{-2})$	Potencial (V)	Referencia
<i>CdTe</i>	2.0	1V vs $Ag/AgCl$	Chen (2010) ⁵⁴
<i>p - CaFe₂O₄</i>	-1.0	-0.8 vs $Ag/AgCl$	Ida (2010) ⁵⁵
<i>CdSe</i>	5	0.35 vs RHE	Chouhan (2011) ⁵⁶
<i>CdS</i>	23.7	0 vs $Ag/AgCl$	Bu (2013) ⁵⁷
<i>n - Fe₂O₃</i>	4.32	1.23 vs RHE	Kim (2013) ⁵⁸
<i>p - Cu₂ZnSnS₄</i>	-0.5	0 vs RHE	Wen (2013) ⁵⁹
<i>n - LaTiO₂N</i>	3.0	1.23 vs RHE	Minesgishi (2013) ⁶⁰
<i>n - ZnO</i>	1.5	1.17 vs RHE	Shao (2014) ⁶¹
<i>TiO₂</i>	3.6	0 vs $Ag/AgCl$	Tong (2014) ⁴⁷
<i>Al₂O₃</i>	3.65	0.23 vs $Ag/AgCl$	Jin Choi (2014) ⁶²
<i>MoS₂</i>	-20	0 vs RHE	Ding (2014) ⁶³
<i>WO₃</i>	1.2	1 vs $Ag/AgCl$	Li (2015) ⁶⁴
<i>BiVO₄</i>	2.0	1.2 vs RHE	Respinis (2015) ⁶⁵

Tabla 1.1. Selección de los avances más significativos recientes en celdas fotoelectroquímicas de electrodos simples a iluminación AM 1.5.

Con respecto a las máximas eficiencias STH obtenidas hasta el momento, también habría que diferenciar el tipo de celda y medidas utilizadas En la figura 1.12 vemos un diagrama de las eficiencias máximas teóricas en función de la energía de banda prohibida de los materiales.

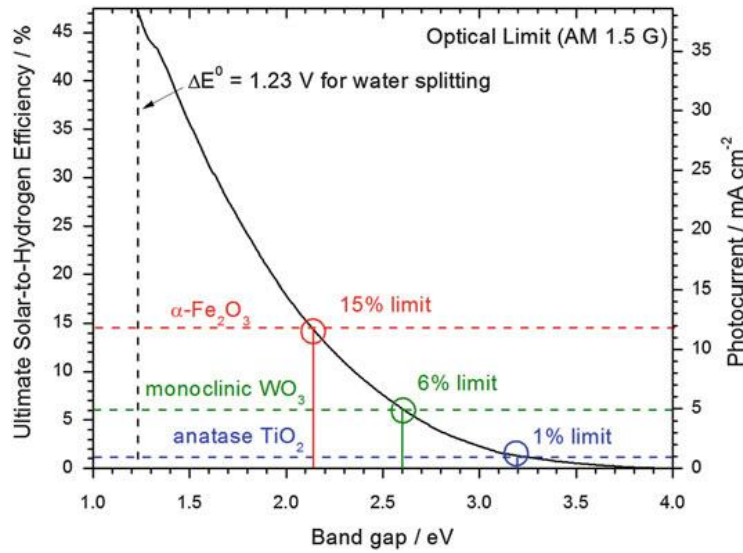


Figura 1.12. Máximo teórico de eficiencia de conversión Solar-To-Hydrogen (STH) frente a la energía de banda prohibida del material²⁵. El máximo teórico trazado aquí sólo considera el primer principio termodinámico de conservación de la energía y es análogo a la eficiencia máxima para una célula solar de unión p-n descrita por Shockley y Queisser⁶⁶.

Dado que la energía teórica para producir la disociación del agua es de 1.23eV , que con los sobrepotenciales necesarios alcanza un valor de $\sim 1.6\text{eV}$ ²¹, parece que la eficiencia máxima teórica STH para una celda de un solo fotoelectrodo que realice una completa disociación del agua sería de $\sim 30\%$. Hasta el momento la máxima eficiencia experimental alcanzada utilizando un solo fotoelectrodo ha sido del valor de 12.3% por el grupo de investigación de Turner⁶⁷ en 1998 utilizando $p - \text{GaInP}_2$.

Si juntamos dos materiales, y formamos lo que se denomina una celda tándem, la eficiencia máxima teórica alcanza valores muy superiores ya que absorbe energía en dos zonas del espectro. El valor experimental más alto obtenido hasta el momento en este caso es de un 29.7% por Lewis et al⁶⁸ en 2013 utilizando dos materiales de $E_{g1} = 1.6\text{eV}$ y $E_{g2} = 0.95\text{eV}$. La mayor ventaja de estas celdas es esta mayor eficiencia, siendo sus desventajas la necesidad de estudiar dos

materiales a la vez (uno de conductividad p y otro de conductividad n) y el uso obligatorio de substratos transparentes y conductores.

En la realización de esta tesis se han elegido los sulfuros metálicos por todas las ventajas anteriormente mencionadas, además de la abundancia de los elementos que van a formarlos ($Ti, Fe, S \dots etc.$) y la facilidad de síntesis con la que contamos en el laboratorio para fabricarlos mediante sulfuración directa de láminas delgadas^{69–71}.

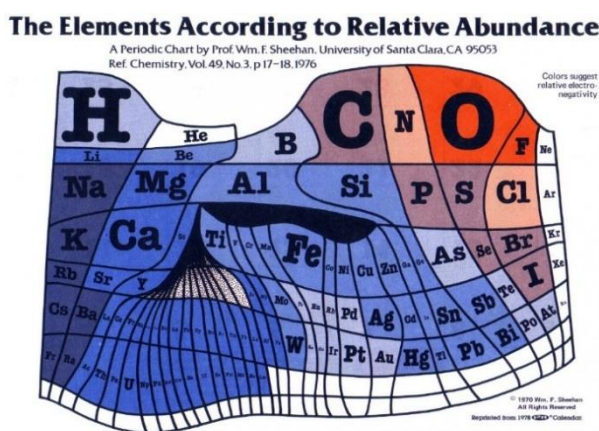


Figura 1.13. Abundancia relativa de los elementos en la corteza terrestre.

Estos materiales además son respetuosos con el medio ambiente. Dados los problemas asociados al uso de sulfuros como fotoelectrodos, parece que los principales desafíos en esta línea serían obtener materiales con alta estabilidad química a lo largo del tiempo de medida, adecuada posición en el diagrama de energías para la reducción del agua a hidrógeno y buenas eficiencias STH .

Objetivo de esta tesis

El objetivo principal de esta tesis doctoral es investigar y explorar la viabilidad de algunos sulfuros de metales de transición como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno. En concreto se investigará el TiS_3 y se comparará con PdS y FeS_2 . Para ello se prepararán los materiales, se estudiarán sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. Se analizará el comportamiento de estos materiales como fotoelectrodos y se determinará la posición de sus bandas. Se realizará un estudio de la interfase semiconductor/electrolito mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y se determinará el paso limitante de la reacción de fotogeneración de hidrógeno. Además se cuantificarán los flujos de hidrógeno fotogenerado y se calcularán las eficiencias de conversión de energía.

Bibliografía

- (1) *Renewables 2014. Global Status Report.*; Launch of the Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (UNEP) - Press Conference.
- (2) Casper, J. K. *Fossil Fuels and Pollution: The Future of Air Quality*; 1 edition.; Facts on File: New York, 2010.
- (3) *Global Warming and Energy Demand*; Barker, T.; Ekins, P.; Johnstone, N., Eds.; 2^a ed.; Taylor & Francis Group: New York, 2010.
- (4) IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change <http://www.ipcc.ch/> (accessed Apr 23, 2015).
- (5) Lobell, D. B.; Field, C. B. Global Scale Climate–crop Yield Relationships and the Impacts of Recent Warming. *Environ. Res. Lett.* **2007**, *2*, 014002.
- (6) BP. *BP Statistical Review of World Energy June 2014*; BP: London, 2014.
- (7) Gobierno de España. Minetur. *Libro de La Energía En España 2014.*; España, 2014.
- (8) Red Eléctrica de España. Red Eléctrica de España | The Spanish Electricity System. Preliminary report 2014 <http://www.ree.es/es/node/6124> (accessed Apr 24, 2015).
- (9) Kamat, P. V. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834–2860.
- (10) Nejat Veziroğlu, T. Quarter Century of Hydrogen Movement 1974–2000. *Int. J. Hydrog. Energy* **2000**, *25*, 1143–1150.
- (11) Nasiri, M.; Ramazani Khorshid-Doust, R.; Bagheri Moghaddam, N. The Status of the Hydrogen and Fuel Cell Innovation System in Iran. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *43*, 772–783.
- (12) Fukuzumi, S. Artificial Photosynthetic Systems for Production of Hydrogen. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2015**, *25*, 18–26.
- (13) Jia, Y.; Sun, C.; Shen, S.; Zou, J.; Mao, S. S.; Yao, X. Combination of Nanosizing and Interfacial Effect: Future Perspective for Designing Mg-Based Nanomaterials for Hydrogen Storage. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *44*, 289–303.

- (14) Barawi, M.; Clamagirand, J. M.; Ponthieu, M.; Yoda, S.; Ares, J. R.; Bodega, J.; Fernández, J. F.; Ferrer, I. J.; Leardini, F.; Sánchez, C. El sistema energético solar hidrógeno: semiconductores para fotogeneración de H₂. *Rev. Esp. Física* **2013**, *27*, 47–54.
- (15) Fernández, A.; Sánchez, C.; Friedrichs, O.; Ares, J. R.; Leardini, F.; Bodega, J.; Fernández, J. F. Hidruros Sólidos Como Acumuladores de Hidrógeno. *Rev. Esp. Física* **2011**, *24*.
- (16) Liang, C.; Liang, S.; Xia, Y.; Huang, H.; Gan, Y.-P.; Tao, X.-Y.; Zhang, W.-K. Progress in the mg(NH₂)₂-2LiH material for hydrogen storage. *Wuli Huaxue Xuebao Acta Phys. - Chim. Sin.* **2015**, *31*, 627–635.
- (17) Ponthieu, M.; Fernández, J. F.; Cuevas, F.; Ares, J. R.; Leardini, F.; Bodega, J.; Sánchez, C. Reversible Hydrogen Storage in the Ni-Rich Pseudo-Binary Mg₆Pd_{0.25}Ni_{0.75} Intermetallic Compound: Reaction Pathway, Thermodynamic and Kinetic Properties. *J. Alloys Compd.* **2013**, *548*, 96–104.
- (18) Gribovskiy, A. G.; Makarshin, L. L.; Andreev, D. V.; Klenov, O. P.; Parmon, V. N. Thermally Autonomous Microchannel Reactor to Produce Hydrogen in Steam Reforming of Methanol. *Chem. Eng. J.* **2015**, *273*, 130–137.
- (19) Bond, J. Q.; Upadhye, A. A.; Olcay, H.; Tompsett, G. A.; Jae, J.; Xing, R.; Alonso, D. M.; Wang, D.; Zhang, T.; Kumar, R.; *et al.* Production of Renewable Jet Fuel Range Alkanes and Commodity Chemicals from Integrated Catalytic Processing of Biomass. *Energy Env. Sci* **2014**, *7*, 1500–1523.
- (20) Experiments upon vegetables : discovering their great power of purifying the common air in the sun-shine, and of injuring it in the shade and at night : to which is joined, a new method of examining the accurate degree of salubrity of the atmosphere : Ingenhousz, Jan, 1730-1799.
- (21) Bard, A. J. Photoelectrochemistry. *Science* **1980**, *207*, 139–144.
- (22) Bard, A. J.; Whitesides, G. M.; Zare, R. N.; McLafferty, F. W. Holy Grails of Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 91–91.
- (23) Nozik, A. J. Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1978**, *29*, 189–222.
- (24) Butler, M. A.; Ginley, D. S. Principles of Photoelectrochemical, Solar Energy Conversion. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 1–19.

- (25) Chen, Z.; Dinh, H. N.; Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting*; SpringerBriefs in Energy; Springer New York: New York, NY, 2013.
- (26) Heller, A. Conversion of Sunlight into Electrical Power and Photoassisted Electrolysis of Water in Photoelectrochemical Cells. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 154–162.
- (27) H. M. Rosenberg. *El Estado Sólido*; Alianza Universal Textos: Madrid. Spain, 1991.
- (28) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*; Brooks/Cole: New York, 1976.
- (29) J. N. Murrell; S. F. A. Kettle; J. M. Tedder. *Valence Theory*; John Wiley & Sons: London, 1965.
- (30) Memming, R. *Semiconductor Electrochemistry*; 1 edition.; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 2001.
- (31) Pleskov, Y. V.; Gurevich, Y. Y. *Semiconductor Photoelectrochemistry*; Springer US: Boston, MA, 1986.
- (32) Gerischer, H. The Role of Semiconductor Structure and Surface Properties in Photoelectrochemical Processes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *150*, 553–569.
- (33) Finklea, H. O. Photoelectrochemistry: Introductory Concepts. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 325.
- (34) Velasco, J. G. *Fotoelectroquímica de semiconductores: Su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar*; Editorial Reverte, 2010.
- (35) Peter, L. M.; Upul Wijayantha, K. G. Photoelectrochemical Water Splitting at Semiconductor Electrodes: Fundamental Problems and New Perspectives. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1983–1995.
- (36) Kenyon, C. N.; Ryba, G. N.; Lewis, N. S. Analysis of Time-Resolved Photocurrent Transients at Semiconductor/liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12928–12936.
- (37) Hodes, G. Photoelectrochemical Cell Measurements: Getting the Basics Right. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1208–1213.

- (38) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473.
- (39) Grätzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- (40) Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9754–9823.
- (41) Ginley, D. S.; Butler, M. A. Flatband Potential of Cadmium Sulfide (CdS) Photoanodes and Its Dependence on Surface Ion Effects. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 1968–1974.
- (42) Zhang, K.; Guo, L. Metal Sulphide Semiconductors for Photocatalytic Hydrogen Production. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1672–1690.
- (43) Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503–6570.
- (44) Williams, R. Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1505–1514.
- (45) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- (46) Schiller, G.; Ansar, A.; Lang, M.; Patz, O. High Temperature Water Electrolysis Using Metal Supported Solid Oxide Electrolyser Cells (SOEC). *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *39*, 293–301.
- (47) Tong, X.; Yang, P.; Wang, Y.; Qin, Y.; Guo, X. Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting Performance of TiO₂ Nanotube Arrays Coated with an Ultrathin Nitrogen-Doped Carbon Film by Molecular Layer Deposition. *Nanoscale* **2014**, *6*, 6692–6700.
- (48) Fitzmorris, B. C.; Zhang, J. Z. Recent Advances in Metal Oxide-Based Photoelectrochemical Hydrogen Production. In *Photonics*; Andrews, D. L., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2015; pp. 343–370.
- (49) Acar, C.; Dincer, I.; Zamfirescu, C. A Review on Selected Heterogeneous Photocatalysts for Hydrogen Production. *Int. J. Energy Res.* **2014**, *38*, 1903–1920.
- (50) Scaife, D. E. Oxide Semiconductors in Photoelectrochemical Conversion of Solar Energy. *Sol. Energy* **1980**, *25*, 41–54.

- (51) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *38*, 253–278.
- (52) Kasten, F.; Young, A. T. Revised Optical Air Mass Tables and Approximation Formula. *Appl. Opt.* **1989**, *28*, 4735.
- (53) Chen, J.; Yang, D.; Song, D.; Jiang, J.; Ma, A.; Hu, M. Z.; Ni, C. Recent Progress in Enhancing Solar-to-Hydrogen Efficiency. *J. Power Sources* **2015**, *280*, 649–666.
- (54) Chen, H. M.; Chen, C. K.; Chang, Y.-C.; Tsai, C.-W.; Liu, R.-S.; Hu, S.-F.; Chang, W.-S.; Chen, K.-H. Quantum Dot Monolayer Sensitized ZnO Nanowire-Array Photoelectrodes: True Efficiency for Water Splitting. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5966–5969.
- (55) Ida, S.; Yamada, K.; Matsunaga, T.; Hagiwara, H.; Matsumoto, Y.; Ishihara, T. Preparation of P-Type CaFe_2O_4 Photocathodes for Producing Hydrogen from Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17343–17345.
- (56) Chouhan, N.; Yeh, C. L.; Hu, S.-F.; Liu, R.-S.; Chang, W.-S.; Chen, K.-H. Photocatalytic CdSe QDs-Decorated ZnO Nanotubes: An Effective Photoelectrode for Splitting Water. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3493–3495.
- (57) Bu, Y.; Chen, Z.; Li, W.; Yu, J. High-Efficiency Photoelectrochemical Properties by a Highly Crystalline CdS-Sensitized ZnO Nanorod Array. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5097–5104.
- (58) Kim, J. Y.; Magesh, G.; Youn, D. H.; Jang, J.-W.; Kubota, J.; Domen, K.; Lee, J. S. Single-Crystalline, Wormlike Hematite Photoanodes for Efficient Solar Water Splitting. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- (59) Wen, X.; Luo, W.; Zou, Z. Photocurrent Improvement in Nanocrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Photocathodes by Introducing Porous Structures. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15479–15485.
- (60) Minegishi, T.; Nishimura, N.; Kubota, J.; Domen, K. Photoelectrochemical Properties of LaTiO_2N Electrodes Prepared by Particle Transfer for Sunlight-Driven Water Splitting. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1120–1124.
- (61) Shao, M.; Ning, F.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. Hierarchical Nanowire Arrays Based on ZnO Core-Layered Double Hydroxide Shell for Largely Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 580–586.

- (62) Choi, M. J.; Jung, J.-Y.; Park, M.-J.; Song, J.-W.; Lee, J.-H.; Bang, J. H. Long-Term Durable Silicon Photocathode Protected by a Thin Al₂O₃/SiO_x Layer for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2928–2933.
- (63) Ding, Q.; Meng, F.; English, C. R.; Cabán-Acevedo, M.; Shearer, M. J.; Liang, D.; Daniel, A. S.; Hamers, R. J.; Jin, S. Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using Heterostructures of Si and Chemically Exfoliated Metallic MoS₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8504–8507.
- (64) Li, W.; Zhan, F.; Li, J.; Liu, C.; Yang, Y.; Li, Y.; Chen, Q. Enhancing Photoelectrochemical Water Splitting by Aluminum-Doped Plate-like WO₃ Electrodes. *Electrochimica Acta* **2015**, *160*, 57–63.
- (65) De Respinis, M.; Joya, K. S.; De Groot, H. J. M.; D'Souza, F.; Smith, W. A.; van de Krol, R.; Dam, B. Solar Water Splitting Combining a BiVO₄ Light Absorber with a Ru-Based Molecular Cocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7275–7281.
- (66) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- (67) Khaselev, O.; Turner, J. A. A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting. *Science* **1998**, *280*, 425–427.
- (68) Hu, S.; Xiang, C.; Haussener, S.; Berger, A. D.; Lewis, N. S. An Analysis of the Optimal Band Gaps of Light Absorbers in Integrated Tandem Photoelectrochemical Water-Splitting Systems. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2984–2993.
- (69) J. R. Ares. Coeficiente Seebeck En Semiconductores: Aplicacion Al Estudio de Formación de Láminas Delgadas de Pirita, UAM, 1999.
- (70) Antonio Pascual Salvador. La Formación de Películas de Sulfurosmetálicos Investigada Mediante Medidas in Situ de Transporte, Universidad Autónoma de Madrid, 2005.
- (71) Pablo Díaz Chao. Sulfuros de Metales de Transición En Película Delgada Para Aplicaciones Termoeléctricas Y Fotovoltaicas. Formación Y Dopaje., Universidad Autónoma de Madrid, 2009.



CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS PARA LA
FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS
DIFERENTES MATERIALES.

Contenido

2.1. Métodos de preparación de las muestras	44
2.1.1. Depósito de las películas de Paladio y de Hierro	44
2.1.2. Sulfuración de las películas metálicas.....	48
2.2. Estudio de la estructura de los materiales.....	50
2.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	50
2.3. Caracterización morfológica de los materiales	54
2.3.1. Análisis mediante perfilometría.....	54
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM-FEG) y EDX.....	55
2.3.3. Análisis mediante microscopio atómico de fuerzas (AFM).....	57
2.3.4. Análisis del área y la porosidad mediante fisisorción de nitrógeno.....	59
2.4. Caracterización de las propiedades de transporte	60
2.4.1. Medidas de resistividad	61
2.4.2. Medida del coeficiente Seebeck	62
2.5. Técnicas de caracterización de las propiedades ópticas.....	64
2.5.1. Espectrofotometría de absorción óptica	64
2.6. Caracterización mediante técnicas electroquímicas.....	66
2.6.1. Principios de funcionamiento del potenciostato.	66
2.6.2. Potencial en circuito abierto y fotopotencial.....	69
2.6.3. Medidas de fotocorrientes.....	70

2.6.4. Fotocorriente en función de la longitud de onda. Respuesta Espectral. Eficiencia cuántica.	72
2.6.5. Voltametría lineal y cíclica	73
2.6.6. Calibración de la lámpara de tungsteno	73
2.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	75
2.8. Cuantificación del hidrógeno fotogenerado. Espectrometría de masas.	83
2.8.1. Origen y fundamento físico del QMS.....	84
2.8.2. Calibración del Espectrómetro de masas.....	85
Bibliografía	88

EN este trabajo se han utilizado muy diversas técnicas para la caracterización de los diferentes materiales que se han utilizado como foto ánodos para células foto-generadoras de hidrógeno. Con este objetivo, es importante determinar la composición, estructura y la morfología de las mismas. Composición y estructura del material serán importantes a la hora de entender los diferentes procesos implicados, y la morfología es un parámetro muy a tener en cuenta en los procesos catalíticos, en nuestro caso, fotocatalíticos, ya que es un factor clave del que depende la eficiencia de un material que va a ser utilizado como electrodo en estos procesos.

El amplio abanico de técnicas que se han utilizado ha intentado cubrir la caracterización de las diferentes propiedades de los materiales que determinan las características morfológicas, de composición, ópticas, de transporte y fotoelectroquímicas. A continuación, se realiza una breve descripción de las técnicas utilizadas.

2.1. Métodos de preparación de las muestras

2.1.1. Depósito de las películas de Paladio y de Hierro

Dentro de las técnicas de deposición de películas delgadas por evaporación en vacío se encuentran aquellas que consiguen la fase vapor del material por calentamiento mediante resistencia (evaporadora térmica) y por bombardeo con un haz de electrones (evaporación por cañón de electrones). La evaporación térmica se ha utilizado para obtener las películas delgadas metálicas de hierro y el cañón de electrones para el caso del paladio. En el caso de la evaporadora térmica el calentamiento del material hasta la fusión y posterior evaporación se lleva a cabo mediante el paso de corriente eléctrica a través de un filamento o placa metálica (crisol) en el cual se coloca el material a evaporar, y en el caso del cañón de electrones se consigue mediante un haz de electrones enfocado en el metal a evaporar. El material en fase vapor se condensa después sobre el sustrato. El equipo experimental es simple, y resulta muy apropiado para depositar metales y algunos compuestos de bajo punto de fusión (*Al, Ag, Au, Fe, SiO ... etc.*). Los metales típicos usados como resistencia de calentamiento son el tántalo (*Ta*), molibdeno (*Mo*), wolframio o tungsteno (*W*) los cuales presentan una presión de vapor prácticamente nula a la temperatura de evaporación ($T_{evap} = 1000 - 2000K$). En la Figura 2.1 se presenta el esquema de un equipo típico de deposición mediante evaporación térmica, además de una fotografía de nuestro sistema experimental y en la Figura 2.2 el cañón de electrones utilizado. Normalmente la evaporación se hace a presiones del orden de $\sim 10^{-6} mbar$ en la cámara de evaporación con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente y reducir la contaminación de las películas obtenidas. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío de ($\sim 25cm$) por lo que estos átomos viajan en línea recta desde la fuente de evaporación hasta el sustrato. Esto da lugar a fenómenos de

“sombreado” en piezas de 3D sobre todo en aquellas regiones no directamente accesibles desde la fuente de evaporación. Al mismo tiempo, en las técnicas de evaporación térmica la energía media de llegada de los átomos de vapor a la superficie del sustrato suele ser baja (del orden de kT , es decir décimas de eV) lo cual puede afectar seriamente la morfología de las capas, resultando frecuentemente un material poroso y poco adherente.



Figura 2.1. a) Cañón de electrones y b) evaporadora térmica Edwards 306

Cabe añadir que las principales ventajas de la evaporadora térmica son: facilidad de controlar el ritmo de evaporación (y por tanto de crecimiento de las películas delgadas) mediante el control de la corriente que pasa a través del crisol, posibilidad de calentar el sustrato mediante una resistencia adicional, baja cantidad de gas residual e impurezas debido a las elevadas condiciones de vacío en la cámara y bajo daño superficial de las películas debido a la baja energía de los átomos evaporados. Como desventajas es importante destacar las limitaciones que este sistema impone para evaporar metales de elevado punto de fusión. En la evaporación por cañón de electrones es posible evaporar metales de mayor punto de fusión y en condiciones de vacío más alto.

La preparación de las películas delgadas metálicas de hierro utilizadas en este trabajo se realizó en una evaporadora modelo *Edwards 306* y las de paladio y titanio

en una evaporadora por cañón de electrones marca *Telstar*. En ambos casos se utilizaron sustratos de vidrio *Corning 7059* de dimensiones $26 \times 12 \text{ mm}^2$ de superficie expuesta y 1 mm de grosor y sustratos de titanio que son discos de diámetro de 15 mm *Goodfellow* de pureza 99.6%. La fuente de hierro utilizada es polvo *Goodfellow* de pureza 99.0% con un tamaño de grano inferior a $60 \mu\text{m}$, situado sobre una cestilla de tungsteno por la que se hacen pasar corrientes de entre 70 y 80A. El paladio y el titanio que se han evaporado son *Goodfellow* 99.95% de pureza.

Antes de evaporar los metales, se procede a la limpieza de los sustratos de cuarzo, para ello son lavados con agua y jabón a temperatura ambiente y después se han aclarado y se han metido en un vaso de precipitados que contenía alcohol. Una vez allí, se han llevado a ultrasonidos durante aproximadamente 10 minutos y después se han dejado secar al aire. Con respecto a los sustratos de titanio, para eliminar cualquier compuesto indeseable adherido o incluso parte oxidada del disco, en primer lugar se lijan los discos utilizando un papel de lija (*Avitex*, P600, nº 948) dibujando círculos y después de esto, se sumergen en una mezcla ácida (4% HF , 30% HNO_3 en peso) durante dos minutos. Después se sumergen en agua destilada para eliminar los posibles restos de ácido y se secan con un secador.

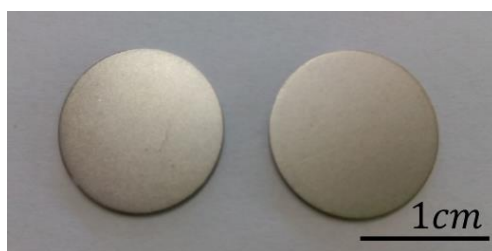


Figura 2.2. Fotografía de dos discos de titanio después de limpiarlos y antes de la sulfuración.

En la Figura 2.3 se pueden ver los discos de titanio después de la limpieza. Una vez limpios los sustratos se han colocado en el portasustratos de la evaporadora de manera que todos se encuentren aproximadamente a la misma distancia de la fuente y puedan recibir el metal de la misma manera (ver figura 2.3).

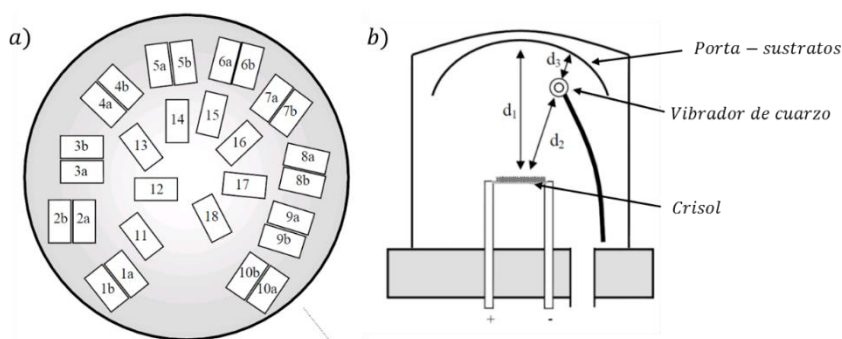


Figura 2.3. a) Detalle de la posición de los sustratos en la cúpula porta-sustratos. b) Esquema de la situación del crisol, el vibrador de cuarzo y la cúpula porta-sustratos en la campana de evaporación.

En la evaporadora, los sustratos se sujetan mediante flejes a una cúpula metálica (portasustratos, similar en ambos casos) situada en la parte superior de la campana de vacío. Dicha cúpula posee una resistencia propia mediante la cual se calientan los sustratos hasta $473K$ durante 1 hora en vacío dinámico antes de comenzar la evaporación, con el fin de que éstos desorban posibles impurezas y mejorar así la adherencia de las películas delgadas que se formarán sobre ellos. Tras el proceso de limpieza y una vez que los sustratos se encuentran a temperatura ambiente, comienza la evaporación. Inicialmente la temperatura de los sustratos es del orden de $300K$, pero aumenta con el tiempo de evaporación debido a la influencia de la temperatura del crisol. La temperatura final de los sustratos varía dependiendo de las corrientes que se hagan pasar a través de la cestilla (que dependerá del material a evaporar) y del tiempo que dure la evaporación, pero oscila entre $390K$ y $450K$ para las evaporaciones realizadas en este trabajo. Una vez finalizada la evaporación, las películas delgadas se enfrían hasta temperatura

ambiente dentro de la campana antes de ser retiradas para su posterior caracterización y sulfuración. La evaporadora térmica tiene instalado en su interior un vibrador de cuarzo que proporciona la medida del espesor de metal evaporado mediante variaciones de su frecuencia propia con lo que se puede determinar el ritmo de deposición de la película delgada.

2.1.2. Sulfuración de las películas metálicas.

La sulfuración de las películas metálicas y discos de titanio se ha realizado en ampollas a vacío en la cual se introduce la muestra y una cierta cantidad de azufre de forma que la sulfuración transcurre a la presión de equilibrio del vapor de azufre a la temperatura utilizada.

Con el objetivo de controlar los procesos de sulfuración de las películas delgadas metálicas se ha hecho un estudio muy amplio en el laboratorio en trabajos anteriores acerca de la composición molecular del azufre bajo diferentes condiciones de presión y temperatura¹. Es un hecho aceptado que la especie activa en el vapor de azufre en los procesos de sulfuración de metales, es la molécula diatómica S_2 ², ya que un gran número de reacciones de sulfuración sólo ocurren a temperaturas y presiones de azufre en las cuales la especie S_2 es la dominante en la composición del vapor³. Por lo tanto, es importante conocer la concentración (presión parcial P_{S_2}) de la misma, para poder analizar y controlar con detalle los procesos de sulfuración.

En general, el vapor de azufre se compone básicamente de moléculas S_n ($2 \leq n \leq 8$), pero la concentración relativa de las mismas depende fuertemente de las condiciones de equilibrio o no equilibrio en las que se encuentre el vapor de azufre.

En esta tesis las sulfuraciones se han producido en situación de saturación, la presión de S_2 será la de equilibrio de vapor saturado. En la figura 2.4a se muestra la

presión total de azufre saturado en función de la temperatura. Además, las moléculas de S_2 presentes en el vapor dependen también de la temperatura. En la figura 2.4b se ven las fracciones molares de las diferentes especies que componen el vapor de azufre saturado en función de la temperatura.

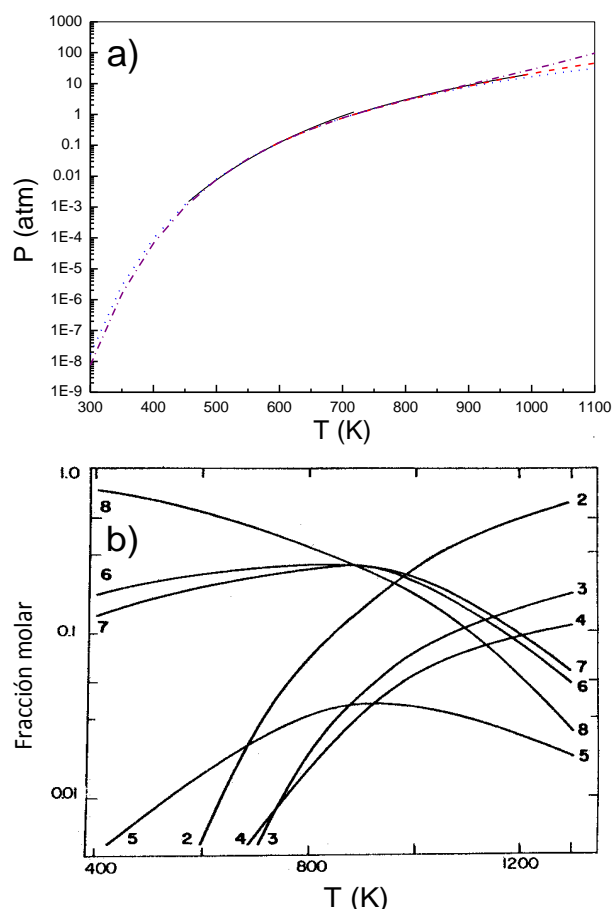


Figura 2.4. a) Presión total de S_2 en función de la temperatura. b) Composición molecular del vapor de azufre saturado. Los números en la figura indican los átomos que forman la molécula S_n ¹.

De este modo podremos saber la presión parcial de S_2 en cada una de las sulfuraciones en este trabajo.

2.2. Estudio de la estructura de los materiales

2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica esencial para la caracterización estructural de materiales cristalinos^{5,6}. La técnica se fundamenta en la reflexión de la radiación incidente en los planos cristalinos. De esta forma, si consideramos una familia de planos paralelos, para que exista interacción constructiva entre los haces reflejados, la diferencia entre sus caminos ópticos debe ser un número entero de veces la longitud de onda incidente. Esta condición es conocida como la condición Bragg⁷.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 2.1$$

Donde n es un número entero, que corresponde con el orden de la reflexión propia, λ es la longitud de la onda incidente, d es la distancia entre los planos cristalográficos y finalmente θ es el ángulo que forma el haz incidente con la superficie de la muestra. (Figura 2.5)

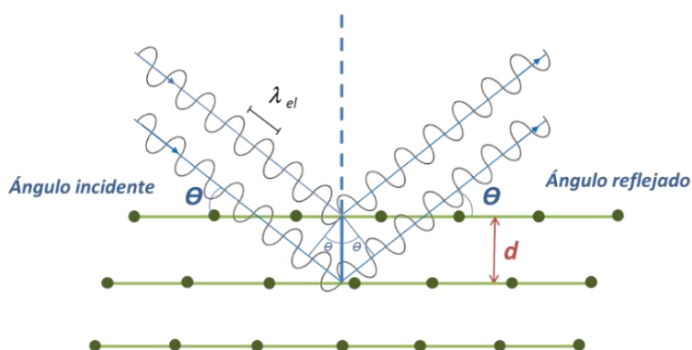


Figura 2.5. Ilustración geométrica de la condición de Bragg con una interferencia constructiva de un haz incidente paralelo.

Cuando se cumple esta condición, las ondas están en fase y se produce un pico de Bragg, cuya intensidad relativa dependerá de la naturaleza de los átomos en el plano de difracción. Un análisis del patrón de difracción permite, por ejemplo, la

identificación de las fases cristalográficas presentes, la determinación de sus parámetros atómicos y estructurales y el cálculo del promedio de tamaño de los cristalitas. En la Figura 2.6 puede observarse un esquema del montaje experimental de esta técnica.

El haz incidente interactúa con la nube de electrones de los átomos de la muestra. Por lo tanto, los átomos pesados se detectan fácilmente mientras que los átomos ligeros, tales como hidrógeno, apenas se perciben. La amplitud de la onda dispersada se describe por el factor de forma atómica F que es proporcional al número atómico del átomo y disminuye con el ángulo θ . Los difractómetros de rayos X típicos utilizan la geometría *Bragg-Brentano*. En esta geometría, la relación entre θ (el ángulo entre la superficie de la muestra y el de rayos X haz incidente) y 2θ (el ángulo entre el haz incidente y el detector) se mantiene durante todo el análisis. La posición de la muestra se define en el centro de un círculo en que se encuentran la fuente de rayos X y el detector.

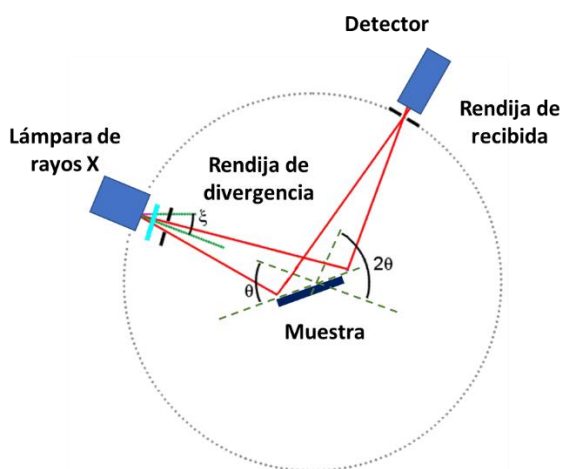


Figura 2.6. Esquema experimental de la técnica de difracción de rayos X.

Si la fuente de rayos X se fija mientras que la muestra y el detector giran un ángulo θ y 2θ , respectivamente, se llama geometría $\theta - 2\theta$. Si se fija la muestra, mientras que la fuente de rayos X y el detector se mueven un ángulo θ , entonces

corresponde a la geometría $\theta - \theta$. El difractómetro utilizado en esta Tesis fue diseñado en la geometría *Bragg-Brentano*.



Figura 2.7. Difractómetro Panalytical X'Pert Pro θ - 2θ utilizado para las medidas de difracción de rayos X.

Todas las medidas presentadas en esta tesis se realizaron en un difractómetro *Panalytical X'Pert Pro* $\theta - 2\theta$ con un filtro $\text{Cu} - K_{\alpha 1}$ de radiación ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.54050 \text{ \AA}$) (figura 2.7) que se encuentra en el *Sidi (Servicio Interdepartamental De Investigación)* de la Universidad Autónoma de Madrid en configuración $\theta - 2\theta$ e incidencia rasante, dependiendo del material a investigar. En esta última configuración el ángulo incidente es muy pequeño y fijo durante todo el análisis, de modo que es el detector el que se mueve alrededor de la muestra. La configuración de incidencia rasante se usa para analizar el material en películas delgadas.

Para obtener los parámetros de red, partimos de una ecuación general que en el caso más simple, el de una red cúbica, es la siguiente:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 2.2$$

Si despejamos d de la ecuación 2.1 y la sustituimos en la ecuación 2.2, entonces:

$$\frac{4 \sin^2(\Theta_{hkl})}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 2.3$$

De cuya expresión podemos obtener los parámetros de red, a partir de los datos obtenidos experimentalmente. El cálculo del tamaño de cristalito puede hacerse mediante diferentes métodos⁸. En esta tesis se ha hecho a través de la fórmula de *Scherrer*^{9,10}. Como anteriormente se ha dicho, en condiciones ideales la *ley de Bragg* predice que la difracción de un haz estrictamente monocromático de rayos X por un cristal se produce para valores discretos del ángulo Θ . Sin embargo, en la práctica estas condiciones ideales no existen, lo que provoca que los máximos de difracción se produzcan para un intervalo angular más o menos amplio y no para un valor discreto del ángulo, apareciendo un ensanchamiento de las líneas alrededor del valor teórico de Θ . Dicha anchura es debida tanto a factores instrumentales como al grado de perfección cristalina de la muestra^{7,11}. La anchura debida a factores instrumentales es constante para un mismo dispositivo experimental e independiente de aquella que induce la difracción en sí. Es originada por varios factores, divergencia del haz incidente y su tamaño finito, su carácter no estrictamente monocromático, etc. Por todo ello, la anchura de los picos (W) está integrada por la contribución de la anchura instrumental (b) y la del ensanchamiento debido al tamaño de los cristalitos de la muestra (β): $W = b + \beta$. La expresión del ensanchamiento β en función del tamaño de los cristalitos viene dada por la fórmula de *Scherrer*:

$$\beta = \frac{K\lambda}{D_{hkl}\cos\Theta} \quad 2.4$$

Donde D_{hkl} es la dimensión media de los cristalitos en la dirección normal a los planos (hkl) que difractan y K es una constante que depende de la forma de los cristalitos y de los índices (hkl). El valor de β se determina a partir de las medidas experimentales de W y b . Normalmente W suele definirse como el valor de la anchura a la altura media de los picos de difracción, b es la anchura experimental y se obtiene a través de la medida de una sustancia patrón muy bien cristalizada y cuyos cristalitos tengan un tamaño medio comprendido entre $1000nm$ y $10000nm$,

ya que en este intervalo puede admitirse que el valor de la anchura producido por el tamaño de los cristaltos β , es prácticamente nulo. En nuestro caso la sustancia utilizada como patrón fue piritita cristalina que fue pasada por un tamiz antes de medirla ($b = 0.1991$).

2.3. Caracterización morfológica de los materiales

La caracterización morfológica se ha realizado mediante diferentes técnicas, en función del tipo de muestra a estudiar, debido a sus diferentes características.

2.3.1. Análisis mediante perfilometría

Esta técnica ha sido utilizada fundamentalmente para medir el espesor de las láminas delgadas depositadas sobre los substratos de vidrio o cuarzo, antes y después de las sulfuraciones. Estas medidas han sido llevadas a cabo en un perfilómetro *Dektak IIA*. Para la medida de los espesores se ha utilizado la sombra que provoca el fleje de sujeción de los substratos durante la evaporación del metal. La resolución del perfilómetro es de $\pm 10 \text{ \AA}$. Los barridos realizados sobre las muestras son de 2mm de longitud, realizando cuatro medidas en cuatro puntos diferentes del perfil de la muestra.

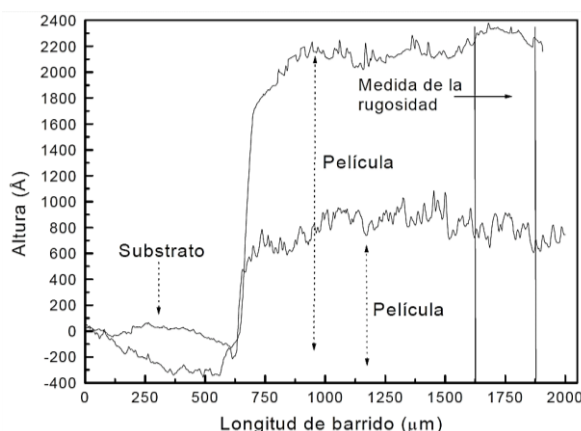


Figura 2.8. Perfil de rugosidad de una muestra de hierro sulfurada en nuestro laboratorio¹.

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM-FEG) y EDX

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electronic Microscopy SEM*) utiliza la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra. Esta interacción provoca numerosos procesos, entre los se encuentran aquellos que permiten la generación de imágenes tanto de la topografía (electrones secundarios, *SE*) como de la composición (electrones retro dispersados, *BSE*) de la muestra. En la figura 2.9 puede verse un esquema del funcionamiento del microscopio.

Para la obtención de esta información se ha utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido *S – 3000N* que se encuentra en el Servicio Interdepartamental de Investigación (*Sidi*) de la Universidad Autónoma de Madrid. Las medidas se pueden realizar en alto o bajo vacío. Dispone de detectores de *SE* y *BSE* así como de un analizador de rayos X dispersados (*EDX*) de Oxford Instruments, modelo *INCAX-sight*. Este equipo tiene una resolución *3nm* a *25KV* y tensión de *0,3* a *30Kv*.

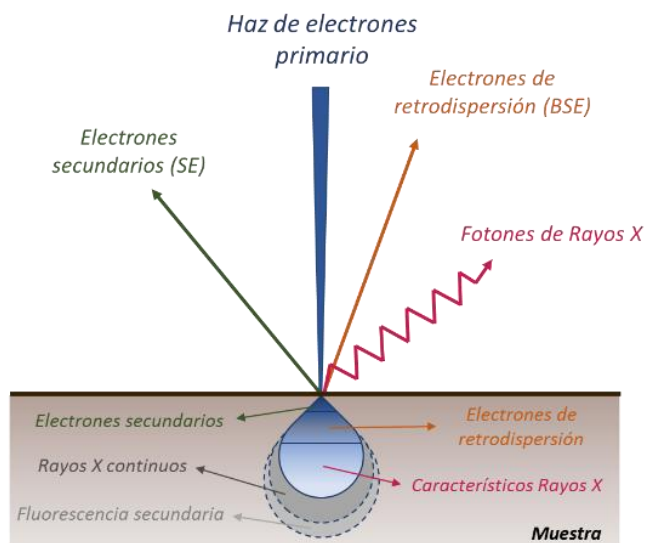


Figura 2.9. Esquema del funcionamiento del microscopio SEM.

En el caso del microscopio *FEG* (Field Emission Gun) se trata de un microscopio de mayor resolución capaz de observar dimensiones nanoscópicas y que ha sido utilizado para estudiar con más detalle la morfología de las muestras. Las imágenes que se obtienen mediante este microscopio, resultan del procesamiento de las señales procedentes de las interacciones del haz de electrones (secundarios) con la muestra. Como se mencionó anteriormente, estos electrones dan información detallada de la morfología superficial de la muestra. En este microscopio, el filamento emisor de los electrones es más fino que los utilizados en microscopia *SEM* convencional lo que permite que el haz tenga menor diámetro, siendo capaces de diferenciar puntos que estén muy próximos. Asimismo, la intensidad de corriente en el filamento es unas cinco veces mayor que la de un *SEM* convencional lo que hace que la cantidad de señal recogida por el detector sea también mucho mayor. De esta forma, esta microscopia brinda mayor resolución en las imágenes que se obtienen. Este microscopio sin embargo, no cuenta con módulo de análisis químico. El equipo utilizado para estas medidas ha sido un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo Philips XL30 S-FEG situado como los anteriores en el Servicio Interdepartamental de Investigación (*Sidi*) de la Universidad Autónoma de Madrid.

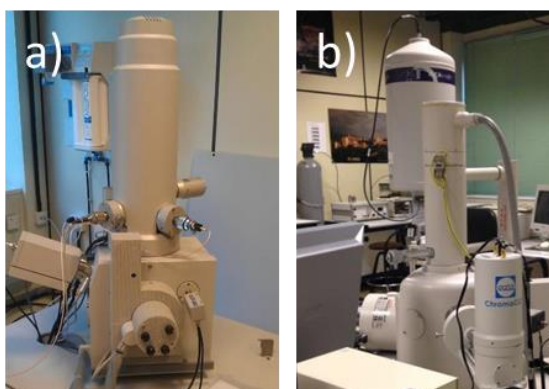


Figura 2.10. Fotografía de los microscopios SEM (a) y FEG (b) del Sidi de la UAM.

La determinación de la composición de la muestra se ha realizado, entre otras técnicas, mediante *EDX* (*Energía Dispersiva de Rayos X*). Esta técnica, utiliza la

emisión de rayos X característica de cada elemento para determinar la composición en % del material a estudiar ¹². Las colisiones inelásticas del haz incidente con los electrones de la capa interna de los átomos del material generan excitación de los mismos. Por tanto, la detección y análisis de las energías de los fotones que emiten proporciona información acerca de la estructura interna de los átomos, y por lo tanto, permite su identificación. Los rayos X emitidos son detectados por un espectrómetro de energía dispersiva (*EDS*). La técnica permite determinar la composición atómica relativa de las muestras con un error típico de 1a.% y una resolución espacial de aproximadamente $1\mu m^3$. Las medidas de composición han sido realizadas en el mismo microscopio utilizado para *SEM*, Microscopio Electrónico de Barrido S-3000N que se encuentra en el *Sidi* que dispone de un analizador por Energía Dispersiva de Rayos X de Oxford Instruments, modelo INCAx-sight, a 10kV y una distancia de trabajo de 15mm y con un tiempo de adquisición de 60 segundos.

2.3.3. Análisis mediante microscopio atómico de fuerzas (AFM)

Esta técnica se encuadra dentro de las microscopias de barrido de sonda (*SPM*, *Scanning Probe Microscopies*). Se basan en el uso de una sonda de tamaño nanométrico que es muy sensible a variaciones muy pequeñas en alguna magnitud medible cuando se barre la muestra, como por ejemplo la corriente que circula entre la muestra y la sonda (*STM*, microscopia túnel de barrido) o la deflexión de la punta o *cantilever* (*AFM*). La ventaja de este tipo de técnicas es que permiten acceder a una representación a escala atómica o nanométrica de la estructura superficial de la muestra, y poder así calcular el área de la misma característica que en procesos de catálisis es muy importante. En nuestro caso únicamente se ha utilizado la técnica de *AFM*. La microscopia de fuerzas atómicas (*AFM*) se basa en la variación de la fuerza de interacción que aparece entre una punta y la superficie de la muestra a estudiar. Dado que esta fuerza aparecerá independientemente de

la conductividad de la muestra, esta microscopia puede llevarse a cabo para el estudio de materiales aislantes. Se basa en el uso de un fleje (*cantiléver*), en cuyo extremo se coloca una sonda (punta); al acercarse el sistema a la superficie de una muestra, la punta sufrirá una fuerza de interacción con los átomos circundantes. Esta fuerza flexionará el *cantiléver* hacia arriba o hacia abajo según el carácter repulsivo o atractivo de la fuerza, respectivamente. Las flexiones del *cantiléver* son controladas por la deflexión de un haz láser que incide sobre el mismo (Figura 2.11)

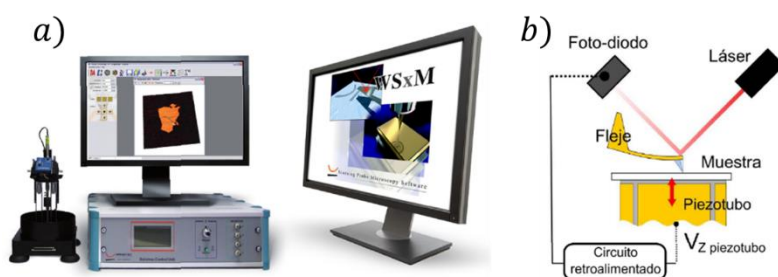


Figura 2.11. a) Sistema de control Cervantes Full-Mode AFM. b) Esquema del funcionamiento del microscopio AFM.

Conforme se escanea la superficie (plano x-y), se pueden medir estas variaciones en la posición del *cantiléver* (altura z), obteniéndose una imagen de la superficie. Además de contener información x-y, contiene información en z de manera que permite obtener verdaderas representaciones tridimensionales (topográficas) de la superficie. El control de la posición durante el barrido se hace utilizando materiales piezoeléctricos. Para obtener la imagen topográfica del material, existen dos posibilidades de barrido, o bien por contacto directo del *cantilever* con la muestra, o bien por contacto intermitente (*tapping mode*), en el cual la punta oscila con una frecuencia dada^{11,13}. Este modo es más conveniente ya que es menos destructivo con la muestra, y fue el que se utilizó para llevar a cabo las medidas aquí presentadas.

En nuestro caso, el equipo utilizado fue un Cervantes FullMode AFM System que puede observarse en la figura con un sistema de control Dulcinea SPM integrado. Las medidas fueron realizadas en el centro *Nanotec Electrónica S.L.*

2.3.4. Análisis del área y la porosidad mediante fisisorción de nitrógeno

La fisisorción es el proceso mediante el cual las moléculas de gas se adsorben sobre la superficie de un sólido a través de fuerzas débiles de atracción (fuerzas de Van de Waals), por lo general a bajas temperaturas (criogénicas). Este proceso, es comúnmente utilizado en ciencia de materiales para cuantificar el área de la superficie de un sólido, su tamaño de poro y distribución. El análisis del área y porosidad se consigue mediante la medición de isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno por la muestra a una temperatura de $77K$. La cantidad de nitrógeno adsorbido se determina por mediciones volumétricas en función de la presión relativa P/P_0 ; donde P_0 es la presión de saturación.

La teoría de *Brunauer–Emmett–Teller (BET)*¹⁴ que es una extensión de la teoría de *Langmuir*, nos sirve para calcular el área superficial de los materiales, así como su porosidad mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{W \left((P/P_0) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad 2.5$$

donde W es la masa de gas adsorbido mediante volumetría, W_m es la masa de una monocapa de adsorbato (nitrógeno) y C es la constante de *BET* la cual está relacionada con la energía de absorción del gas.

La representación del término $\frac{1}{W \left((P/P_0) - 1 \right)}$ respecto a $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ es lineal a baja presión, es decir, en el rango de presión relativa de 0.05 hasta 0.25. De los valores de la pendiente, s y la intercepción con el eje Y, i , es posible deducir el valor de W_m :

$$\frac{C-1}{W_m C} = s; \frac{1}{W_m C} = i \quad \text{y por lo tanto} \quad W_m = \frac{1}{s+i} \quad 2.6$$

Finalmente, el área específica S se determina mediante la siguiente formula:

$$S = \frac{W_m N A_{CS}}{M w} \quad 2.7$$

donde N es el número de Avogadro, A_{CS} es la sección transversal del absorbato, M es la masa molecular y w la masa de la muestra.

Estas medidas se han realizado utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2010, en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) mediante el método *BET* multipunto, y unas presiones relativas de hasta 0.3. La muestra ha sido previamente degasificada elevando la temperatura hasta 150°C en atmosfera de vacío hasta alcanzar un valor estable.

2.4. Caracterización de las propiedades de transporte

En el proceso de caracterización de los materiales utilizados, se han utilizado diversas técnicas con el fin de estudiar las propiedades de transporte de los mismos. Se han realizado medidas de resistividad y de coeficiente Seebeck, si bien es cierto que las propiedades termoeléctricas no son el objetivo de esta tesis, se han realizado con el objetivo de comprender a fondo el comportamiento de los diferentes materiales, además de colaborar con otras líneas de investigación del laboratorio.

Para la medida de estas propiedades se han utilizado sustratos de vidrio o cuarzo, ya que los sustratos metálicos no se pueden utilizar en este tipo de medidas debido a sus propiedades conductoras.

2.4.1. Medidas de resistividad

La resistividad se ha medido mediante el método de *Van der Pauw*¹⁵ en un sistema diseñado y construido en nuestro laboratorio¹⁶. Este método tiene la ventaja de que se puede aplicar para medir diferentes materiales, independientemente de la forma que presente, siempre y cuando cumpla siguientes condiciones:

- ✓ La muestra debe ser continua, es decir, libre de huecos.
- ✓ Los contactos deben ser pequeños en relación al tamaño de la muestra.
- ✓ Los contactos deben situarse en la periferia de la muestra.
- ✓ Los cuatro contactos pueden estar situados en cualquier sitio de la periferia de la muestra.

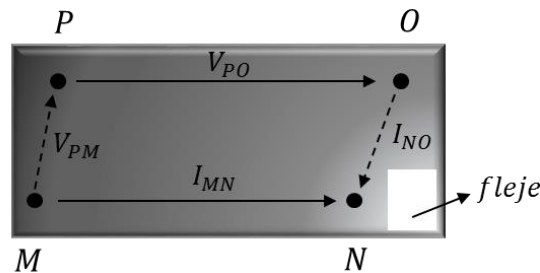


Figura 2.12. Disposición de los contactos sobre la muestra para la medida de R por el método de *Van der Pauw*.

Para la medida de la resistividad de las películas delgadas preparadas en el laboratorio, se colocan los contactos tal como se indica en la figura 2.12, haciendo pasar una corriente eléctrica alternativamente entre los puntos MN y NO , y midiendo la caída de voltaje entre los puntos OP y PM , respectivamente. Con estas medidas se definen las resistencias $R_{MN,OP}$ y $R_{NO,PM}$ como:

$$R_{MN,OP} = \frac{V_{OP}}{I_{MN}} = \frac{V_P - V_O}{I_{MN}} \quad 2.8$$

$$R_{NO,PM} = \frac{V_{PM}}{I_{NO}} = \frac{V_M - V_P}{I_{NO}} \quad 2.9$$

Este método se basa en que entre las resistencias $R_{MN,OP}$ y $R_{NO,PM}$ existe la relación:

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{NO,PM}\right) = 1 \quad 2.10$$

Donde ρ es la resistividad y d es el espesor de la muestra. A partir de esta relación, es posible obtener una expresión para el cálculo de la resistividad que viene descrita de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{\pi d}{Ln2} f \frac{(R_{MN,OP} + R_{NO,PM})}{2} \quad 2.11$$

Donde f es un factor que es función únicamente del cociente de las resistencias y viene dado por la siguiente ecuación:

$$\cosh\left\{\left(\frac{(R_{MN,OP} / R_{NO,PM}) - 1}{(R_{MN,OP} / R_{NO,PM}) + 1}\right) * \frac{Ln2}{f}\right\} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{Ln2}{f}\right) \quad 2.12$$

Las medidas de resistividad se han llevado a cabo tal y como se ha dicho anteriormente, en un montaje experimental, que dispone de cuatro contactos de acero *AISI – 316L* de 1mm de diámetro, y un multímetro *Keithley 2000* para las medidas eléctricas.

2.4.2. Medida del coeficiente Seebeck

La medida del coeficiente Seebeck se realiza mediante el método diferencial, es decir, aplicando una diferencia de temperaturas pequeña entre los extremos de la muestra y midiendo la diferencia de potencial generada entre los mismos. Para esta medida se ha utilizado un dispositivo realizado también en el laboratorio^{1,16,17}.

El dispositivo consta de dos bloques de aluminio sobre los que se apoyan los extremos de la muestra, y entre los cuales se sitúa un bloque aislante térmico, para evitar la transmisión de calor entre dichos bloques. En uno de los bloques se inserta una resistencia calefactora para provocar un aumento de la temperatura en un extremo de la muestra. Es importante que el perfil de temperaturas aplicado sobre la muestra sea lineal, de forma que toda la muestra contribuya de la misma manera a la caída de potencial y evitar así las fuentes de error causadas por posibles inhomogeneidades.

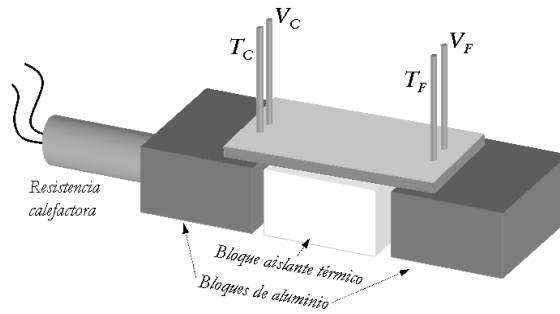


Figura 2.13. Esquema del sistema de medida de coeficiente Seebeck realizado en nuestro laboratorio^{1,16,17}.

El montaje experimental (Figura 2.13) está conectado a un sistema de toma de datos, que registra los valores de las temperaturas fría y caliente (T_f y T_c , respectivamente) y los voltajes frío y caliente (V_f y V_c , respectivamente). El coeficiente Seebeck se obtiene a través de la pendiente en la representación de ΔV vs. ΔT .

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_F - V_C}{T_C - T_F} \quad 2.13$$

En la ecuación 2.13 se ha tomado como referencia el criterio de Telkes¹⁸ según el cual un coeficiente Seebeck $S > 0$ se corresponde con materiales de

conductividad tipo p , y análogamente, un coeficiente Seebeck $S < 0$ se corresponde con materiales cuya conductividad es tipo n .

2.5. Técnicas de caracterización de las propiedades ópticas

2.5.1. Espectrofotometría de absorción óptica

Para la caracterización óptica de las muestras se han utilizado aquellas depositadas sobre substratos de vidrio y/o cuarzo. Se han realizado medidas de transmitancia y reflectancia para calcular el coeficiente de absorción óptica de las muestras (α). El coeficiente de absorción se obtiene partiendo de la relación entre la reflectancia y la transmitancia expresada en la ecuación 2.14

$$T = \frac{(1 - R)(1 - R')e^{-\alpha d}}{1 - RR'e^{-2\alpha d}} \quad 2.14$$

donde R es la reflectancia aire-película, R' es la reflectancia película-substrato, T es la transmitancia de la muestra y d el espesor de la lámina. Para llevar a cabo los cálculos hay que hacer varias aproximaciones¹⁷. En primer lugar, asumimos que $R \approx R'$, es decir:

$$\frac{(n - 1)^2 + k}{(n + 1)^2 + k} \approx \frac{(n - n')^2 + k}{(n + n')^2 + k} \quad 2.15$$

una aproximación que será más drástica cuanto menor sea el coeficiente de absorción de la muestra. En segundo lugar, se desprecian las reflexiones múltiples, es decir, suponemos $1 \gg T^2 R e^{-2\alpha d}$. Esta aproximación puede dejar de ser válida en los rangos de longitudes de onda del fotón incidente en los que el coeficiente de absorción no sea suficientemente alto. De esta forma, la ecuación queda:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad 2.16$$

En los casos en los que la aproximación no es válida, hay que tener en cuenta las reflexiones internas. Para ello se sigue un método autoconsistente, revisando el valor de R a través del coeficiente de absorción ya obtenido, y calculando después α con los nuevos valores de R resultantes de la Ec.2.18:

$$R_{exp} = R(1 + T^2 e^{-2\alpha d}) \quad 2.17$$

$$R = \frac{R_{exp}}{1 + T^2 e^{-2\alpha d}} \quad 2.18$$

siendo R_{exp} los valores de la reflectancia medidos experimentalmente. Este método ha sido utilizado en las muestras de carácter semiconductor, por tener zonas donde los valores de α son casi nulos. Una vez determinada la transmitancia y la reflectancia es posible calcular el coeficiente de absorción de nuestras muestras. En la figura 2.14 vemos un esquema básico de cómo se mide la transmitancia dentro de un espectrofotómetro.

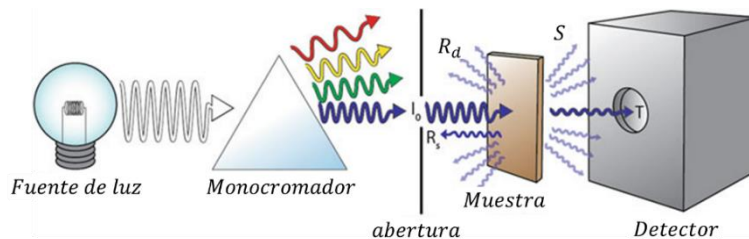


Figura 2.14. Esquema de la configuración de un espectrofotómetro para medidas de transmitancia siendo T la transmitancia, R_d la reflectancia difusa y R_s la reflectancia especular¹⁹.

Para caracterizar las muestras las medidas que se han hecho son de transmitancia directa T y reflectancia R . Con este objetivo se ha utilizado un espectrofotómetro *Perkin-Elmer Lambda 950*, con esfera integradora de 150mm. Este sistema consta de dos monocromadores que proporcionan una alta pureza espectral, dos lámparas (una de deuterio y otra halógena) que permiten abarcar

todo el espectro y dos detectores (uno de *PbS* para la zona del infrarrojo y un fotomultiplicador para la del visible y ultravioleta). Asimismo, consta de un pulsador de luz que divide la señal monocromática en dos haces: uno que atraviesa la muestra y otro que sirve de referencia. Ambas señales son recogidas por el detector. Estas medidas han sido realizadas en el Centro de Investigaciones Energéticas medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

2.6. Caracterización mediante técnicas electroquímicas

Para el estudio del uso potencial de los materiales elegidos como fotoelectrodos en celdas de fotogeneración de hidrógeno, se ha llevado a cabo un amplio estudio de las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de los mismos. Para ello, se ha utilizado una configuración de celda de tres electrodos, en la cual, el electrodo de trabajo (*WE*) era nuestro material de estudio, como contraelectrodo (*CE*) se ha utilizado un electrodo de platino, formado por una lámina de platino de un área de $\sim 2.25\text{cm}^2$ y como referencia un electrodo de *Ag/AgCl* (*RE*).

Para realizar todas estas medidas se ha utilizado un potencióstato/galvanostato *AUTOLAB* con un módulo *FRA11* incorporado para poder realizar medidas de impedancias. Para la toma y tratamiento de datos se ha utilizado el *Software Nova*®.

2.6.1. Principios de funcionamiento del potencióstato.

En el modo potencióstático, un potencióstato/galvanostato (*PGSTAT*) controlará con precisión el potencial del contra-electrodo (*CE*) contra el electrodo de trabajo (*WE*), por tanto la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (*WE*) y el electrodo de referencia (*RE*) estará bien definida, y se corresponderá con el valor especificado por el usuario. En el modo galvanostático,

se controla el flujo de corriente entre el electrodo de trabajo (*WE*) y el contraelectrodo (*CE*). En la realización de esta tesis todas las medidas electroquímicas se han realizado utilizando el modo potenciostático.

Los cables de la célula de la *Autolab PGSTAT* tienen un total de cinco conectores: *WE*, *CE*, *RE*, *S* y tierra. El potencial siempre se mide entre el *RE* (azul) y el *S* (rojo) y la corriente siempre se mide entre el *WE* (rojo) y *CE* (negro). En nuestro caso el cable *S* estará siempre conectado al *WE* ya que queremos controlar la diferencia de potencial entre *RE* y *WE*. El conector de tierra (verde) se puede utilizar para conectar dispositivos externos a la misma tierra de la *PGSTAT*.

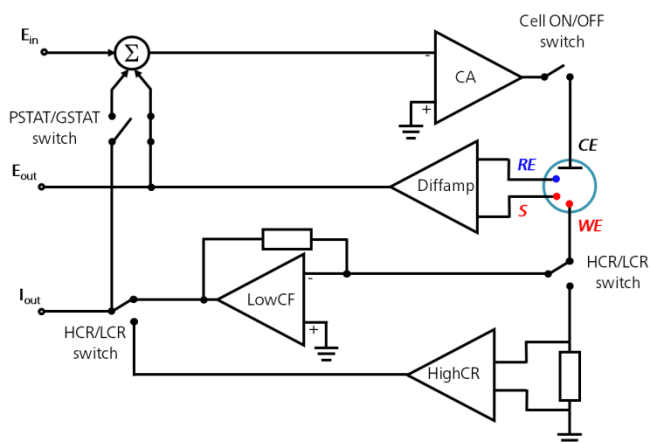


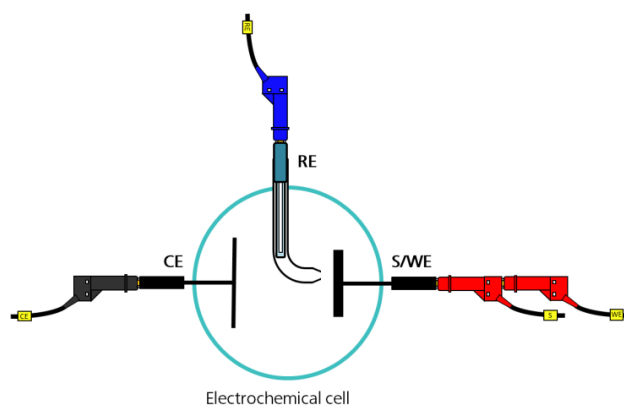
Figura 2.15. Diagrama del funcionamiento del potenciostato- galvanostato Autolab PGSTAT.

El contraelectrodo (también conocido como electrodo auxiliar), es un electrodo que se utiliza para cerrar el circuito de corriente en la célula electroquímica. Por lo general se hace de un material inerte (por ejemplo *Pt*) y por lo general no participa en la reacción electroquímica. Debido a que la corriente fluye entre el *WE* y la *CE*, la superficie total de la *CE* (fuente / sumidero de electrones) debe ser mayor que el área del electrodo de trabajo con el fin de que este no sea un factor limitante en la cinética de la electroquímica proceso bajo investigación. El electrodo de referencia es un electrodo que tiene un potencial de electrodo estable y bien conocido y se

utiliza como un punto de referencia en la celda electroquímica para el potencial de control y medición.

La alta estabilidad del potencial del electrodo de referencia se suele alcanzar mediante el empleo de un sistema redox con concentraciones constantes (tamponada o saturados) de cada uno de los participantes de la reacción redox. En nuestro caso, se ha utilizado un electrodo de $Ag/AgCl$ en disolución sobresaturada de KCl . Por otra parte, el flujo de corriente a través del electrodo de referencia se mantiene cercano a cero (idealmente, cero) lo cual se consigue mediante el uso del CE para cerrar el circuito de corriente en la célula junto con una impedancia de entrada muy alta en el electrómetro ($> 100\text{ G}\Omega$). El electrodo de trabajo es el electrodo en un sistema electroquímico en el que se está produciendo la reacción de interés. En el caso de esta tesis los electrodos de trabajo serán los materiales a investigar, aunque la reacción de interés es la evolución de hidrógeno.

La configuración de celda de tres electrodos es la configuración de la celda más común en electroquímica. En este caso, la corriente fluye entre el CE y el WE . La diferencia de potencial se controla entre el WE y el CE y se mide entre el RE y el WE .



2.16. Esquema de la medida en configuración de tres electrodos

La diferencia de potencial entre el *RE* y *WE* se controla todo el tiempo. El potencial entre *WE* y *CE* por lo general no se mide. Este es el voltaje aplicado por el amplificador de control y que está limitado por la tensión de conformidad del instrumento. Se ajusta de modo que la diferencia de potencial entre el *WE* y *RE* sea igual a la diferencia de potencial especificado por el usuario. Esta configuración permite que el potencial a través de la interfaz electroquímica en el *WE* sea controlado con respecto a la *RE*.

2.6.2. Potencial en circuito abierto y fotopotencial.

Cuando un semiconductor se pone en contacto con un electrolito y un contraelectrodo, se produce una distribución de carga a través de la interfase que requiere un tiempo de estabilización. Por ello, antes de realizar cualquier medida es necesario esperar a que el sistema llegue al equilibrio. Para ello conectamos la celda y dejamos estabilizar el sistema. Cuando se alcanza un potencial estable, en esta situación se obtiene el valor del potencial en reposo, o lo que es lo mismo, la diferencia de potencial existente entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia si trabajamos con una celda de tres electrodos. En la figura 2.17 puede verse un dibujo del sistema experimental utilizado para realizar estas medidas.

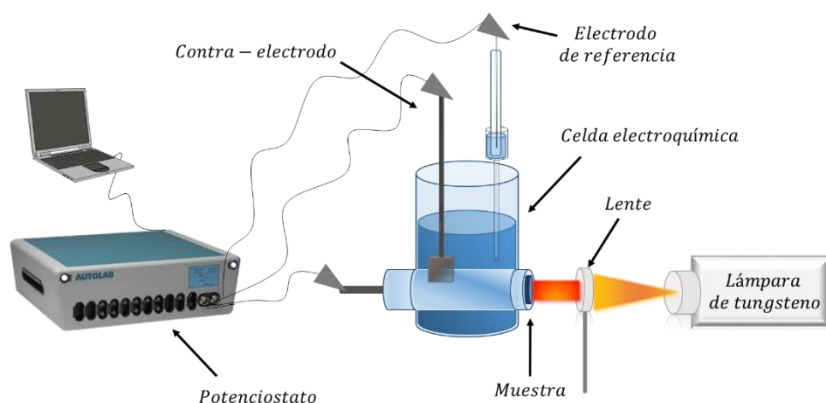


Figura 2.17. Esquema de medida fotoelectroquímica utilizado durante la realización de esta tesis.

Para medir el fotopotencial o fotovoltaje del material, se ilumina la muestra sin polarizar la celda, manteniendo el circuito abierto, y se toman los datos de la variación del potencial. Nos sirve para medir la concentración de electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor. Es importante para conocer la capacidad fotocatalítica del semiconductor, al igual que las fotocorrientes.

2.6.3. Medidas de fotocorrientes

La medida de las curvas corriente- voltaje es una de las técnicas más importantes para determinar las características de rendimiento de un fotoánodo o fotocátodo para la disociación del agua. Permite conocer rápidamente la siguiente información²⁰:

- ✓ La densidad de fotocorriente (diferencia entre la corriente en oscuridad y bajo iluminación) y la eficiencia de conversión de energía en función del potencial aplicado.
- ✓ La corriente en oscuridad en función del potencial aplicado.
- ✓ El signo de la fotocorriente (anódica o catódica) nos dice el tipo de conductividad del material.
- ✓ El potencial de inicio de la fotocorriente (V_{onset})
- ✓ La forma de los transitorios nos puede indicar recombinación.

Las medidas de fotocorriente que se han realizado en esta tesis son de dos tipos: variando el potencial de polarización e iluminando con luz blanca (curvas $I - V$), o variando la longitud de onda de la iluminación y manteniendo cte. el potencial de polarización (respuesta espectral).

La fotocorriente que se obtiene al iluminar puede presentar distintas formas en los transitorios (figura 2.17) que nos dan información acerca de la recombinación

existente en el proceso de separación electron-hueco²¹. Las magnitudes que se suelen usar son la fotocorriente instantánea I_{phi} y la estacionaria I_{phe} , las cuales proporcionan información sobre la transferencia de carga.

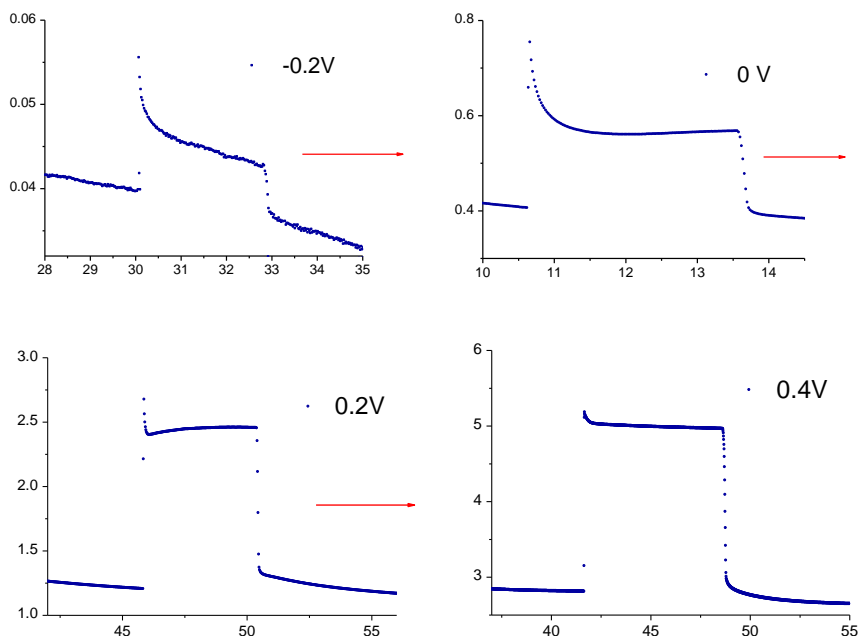


Figura 2.18. Transitorios de fotocorriente a diferentes potenciales de polarización para una muestra de TiS_3 sulfurada a $500^\circ C$

La dependencia de la fotocorriente con el potencial de polarización nos puede dar mucha información. La relación de la fotocorriente con el potencial de polarización nos da información acerca de la capacidad de los materiales para ser utilizados como electrodos en celdas de fotoelectroquímicas, ya que conoceremos el potencial al cual tienen valores de fotocorrientes más altos, y el potencial al cual aparece la fotocorriente (V_{onset}).

2.6.4. Fotocorriente en función de la longitud de onda. Respuesta Espectral. Eficiencia cuántica.

La medida de la fotocorriente a diferentes longitudes de onda, cuando la celda esta polarizada, se conoce como respuesta espectral, aunque también puede utilizarse el fotopotencial en circuito abierto. La respuesta espectral es una característica intrínseca del semiconductor, independientemente del electrolito utilizado cuando este es transparente a la luz absorbida por el semiconductor, sería equivalente a la medida del coeficiente de absorción óptico del material, pero cuando existen procesos de recombinación o atrapamiento de huecos fotogenerados puede ser muy distinta, de ahí que proporcione información adicional. Estas medidas se han utilizado para conocer la eficiencia cuántica y energía de banda prohibida del semiconductor y son muy útiles cuando no se pueden medir las propiedades ópticas de transmitancia fácilmente (por ejemplo, muestras en volumen).

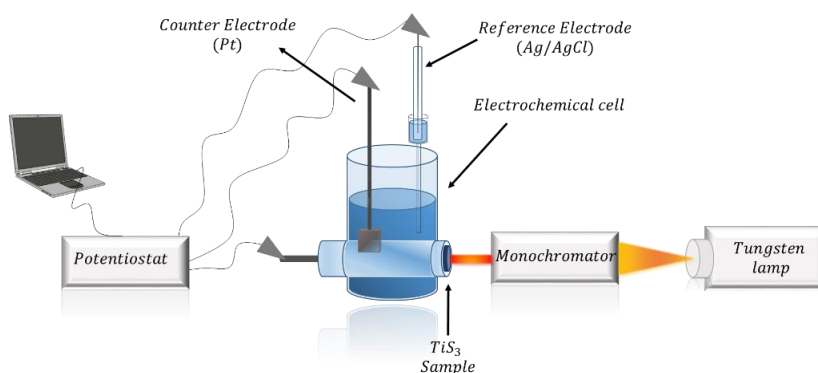


Figura 2.19. Esquema de medida experimental de la respuesta espectral.

Además, estas medidas sirven para determinar la eficiencia cuántica en la absorción de la luz. En la figura 2.13 vemos un esquema experimental de cómo se realiza la medida. Se mantiene un potencial de polarización estable) uno al cual

hayamos visto anteriormente que la respuesta en fotocorriente es alta) y se va variando la logita de onda para ver como varia la fotorespuesta.

2.6.5. Voltametría lineal y cíclica

Las voltametrías cíclicas con técnicas muy utilizadas en los estudios de procesos *RedOx* en electroquímica con electrodos metálicos. Puede ser además, fácilmente aplicada para el estudio electroquímico de materiales semiconductores. Es una técnica que proporciona, de manera rápida, información acerca de la estabilidad del electrodo, en un voltamograma se pueden diferenciar las zonas de oxidación y reducción del electrodo.

En una voltametría cíclica se aplica al electrodo un potencial periódico (onda triangular) y se mide la respuesta (intensidad de corriente) a dicha perturbación (curva I-V). Las ecuaciones matemáticas por las que se basa este método las describieron *Nicholson y Shain* ^{22,23} para distintos mecanismos de reacciones electródicas.

2.6.6. Calibración de la lámpara de tungsteno

Para la calibración de la lámpara se han utilizado dos tipos de dispositivos. En primer lugar, para conocer la potencia real que llega a la muestra cuando es iluminada, se ha utilizado una termopila de Möll que tiene una sensibilidad de 0.16mV/mW . Con ella se ha realizado la calibración de luz blanca de la lámpara halógena.

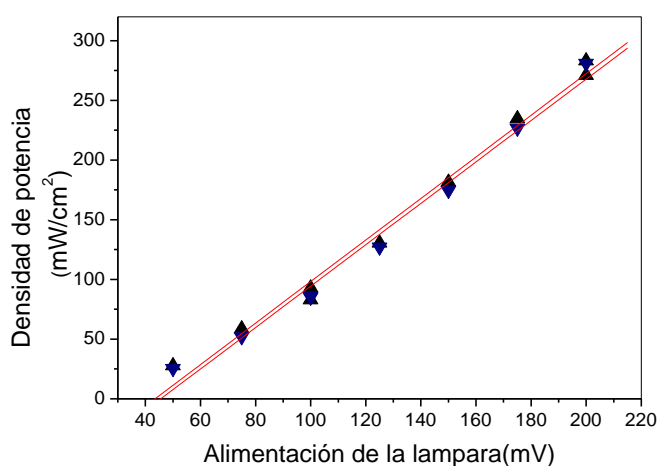


Figura 2.20. Calibración de la potencia de la lámpara mediante uso de una termopila.

Por otra parte, con el objetivo conocer la respuesta de la lámpara a las distintas longitudes de onda y así determinar el factor de forma de la lámpara a las diferentes longitudes de onda se ha calibrado la lámpara de tungsteno utilizando un medidor piroeléctrico con una sensibilidad de 10^{-5} vatios utilizando un monocromador. Este calibrado permite también calcular la eficiencia cuántica de los diferentes materiales como fotoelectrodos. El resultado se muestra en la figura 2.21.

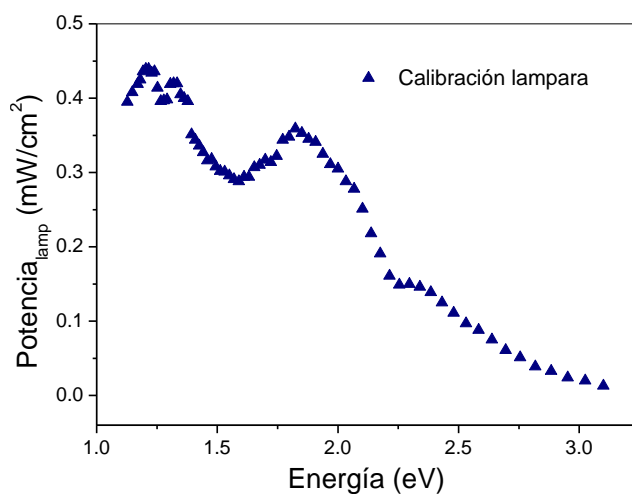


Figura 2.21. Calibración de la lámpara utilizando un medidor piroeléctrico a diferentes longitudes de onda.

2.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*) es una técnica con multitud de aplicaciones cuyo interés está creciendo día a día ^{24–26}, que se utiliza para obtener información acerca de la interfase electrodo/electrolito, en nuestro caso, semiconductor/electrolito²⁷. Para ello, es necesario y muy importante antes de realizar ninguna medida estar seguros de que nos encontramos en una situación de equilibrio.

El principio de la técnica se basa en la aplicación de un potencial (cuando se trata de medidas potenciostáticas) con una pequeña perturbación periódica ($V + dV$) a nuestra celda electroquímica, y se recoge la respuesta que consiste en una señal de corriente eléctrica ($I + dI$) cuya perturbación habrá variado en función del sistema con el que estemos trabajando.

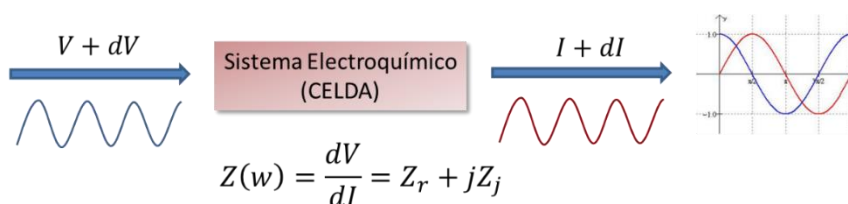


Figura 2.22. Esquema del fundamento electroquímico de la técnica EIS.

Midiendo el desfase entre la señal de entrada y la respuesta del sistema y la magnitud de la amplitud de la onda de salida se puede determinar la parte real e imaginaria de la impedancia, que es la oposición al paso de corriente que ofrece el mismo. Por lo tanto, la técnica se basa en una generalización de la Ley de Ohm ($R = V/I$). Para que esto se cumpla, la perturbación de la onda debe de ser pequeña de forma que nos permita trabajar en un rango donde se cumpla la linealidad del sistema. En la figura 2.22 vemos un esquema explicativo de la medida.

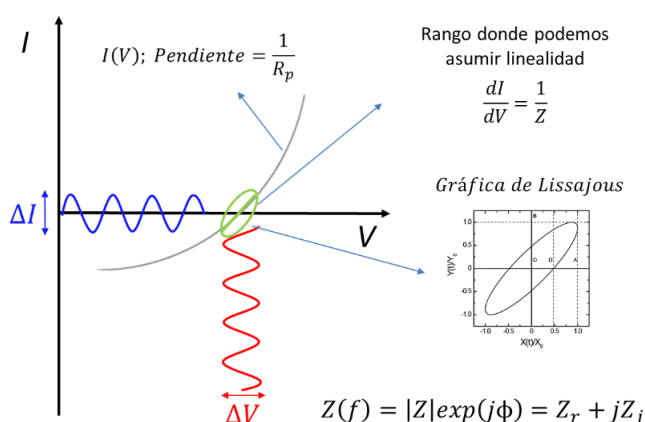


Figura 2.23. Rango de valores posibles para el cumplimiento de la Ley de Ohm y poder llevar a cabo la EIS. Gráfico de Lissajous.

En impedancia electroquímica, la perturbación es de tipo sinusoidal, y la respuesta en corriente que se obtiene posee la misma frecuencia, pero con distinta amplitud de onda y desfasada con respecto a la perturbación. La señal de excitación, por lo tanto, sería del tipo:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad 2.22$$

donde $E(t)$ es el potencial al tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia radial (expresada en radianes/segundo). En un sistema lineal, la señal de respuesta $I(t)$, tendría un desplazamiento de fase y una amplitud de onda diferente:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad 2.23$$

Si se representa la señal de excitación $E(t)$ en el eje X de un gráfico y la señal de respuesta $I(t)$ en el eje y, el resultado es una elipse inclinada conocida como figura de Lissajous (fig2.22).

Por analogía con el estudio de circuitos en corriente alterna, $Z(\omega)$ se denomina impedancia electroquímica. Variando la frecuencia de perturbación se pueden

estudiar diferentes fenómenos dentro del sistema con distintas cinéticas, gradientes de concentración, transferencia de carga, difusión de portadores, características superficiales, etc. La impedancia puede ser expresada de forma análoga a la ley de *Ohm* del siguiente modo:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sen(wt)}{I_0 \sen(wt + \phi)} = Z_0 \frac{\sen(wt)}{\sen(wt + \phi)} \quad 2.22$$

así se puede ver cómo la impedancia a una frecuencia conocida es función únicamente de Z_0 (*amplitud*) y ϕ (*desfase de la onda*). Si se utilizan las relaciones de Euler es posible expresar la impedancia como una función compleja, para su posterior tratamiento:

$$\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j\sen(\phi) \quad 2.23$$

Para expresar la impedancia mediante números complejos, el potencial y la intensidad de corriente serán descritos, respectivamente, de la siguiente manera:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad 2.24$$

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad 2.25$$

La impedancia, por tanto, quedara definida como vemos a continuación:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 [\cos(\phi) + j\sen(\phi)] \quad 2.24$$

Existen varias posibilidades para la representación de los datos obtenidos mediante esta técnica pero los más utilizados son el Diagrama de Nyquist y el Diagrama de Bode. Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se utilizarán ambos. En el diagrama de Nyquist (figura 2.23) se representa la parte imaginaria de la impedancia ($-Z''$) con respecto a la parte real (Z'). En este diagrama la impedancia a una frecuencia conocida puede representarse como un vector de módulo $|Z|$ en

el plano real (X) – imaginario (Y). El ángulo formado entre el vector y el eje X representa el ángulo de fase (φ).

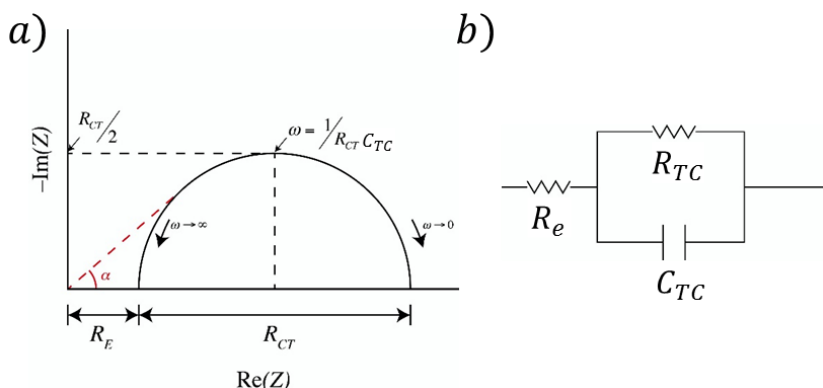


Figura 2.24. a) Diagrama de Nyquist con un único proceso de transferencia de carga. b) Ejemplo de circuito equivalente clásico de un semicírculo donde R_e es la resistencia del electrolito y R_{TC} y C_{TC} la resistencia y la capacidad relacionadas con el proceso, respectivamente.

Los diagramas de Nyquist resultan muy útiles a la hora de simular el funcionamiento de un sistema electroquímico mediante circuitos equivalentes, ya que la parte real está relacionada con los elementos resistivos y la parte imaginaria con los elementos capacitivos.

En la figura (2.23 a) vemos un diagrama de Nyquist típico de un proceso donde el paso limitante es la transferencia de carga con su correspondiente circuito equivalente (2.23 b). El semicírculo es característico de un circuito compuesto por una resistencia y un condensador en paralelo. A menudo ocurre que experimentalmente estos semicírculos no pueden verse completos y solo se ven porciones.

Por otra parte, el diagrama de Nyquist presenta deficiencias en algunos aspectos, como por ejemplo, conocer la relación de cada uno de los puntos obtenidos con la frecuencia. Para ello se utilizan los diagramas de Bode, donde hay dos variantes, el Bode de módulo y el de fase.

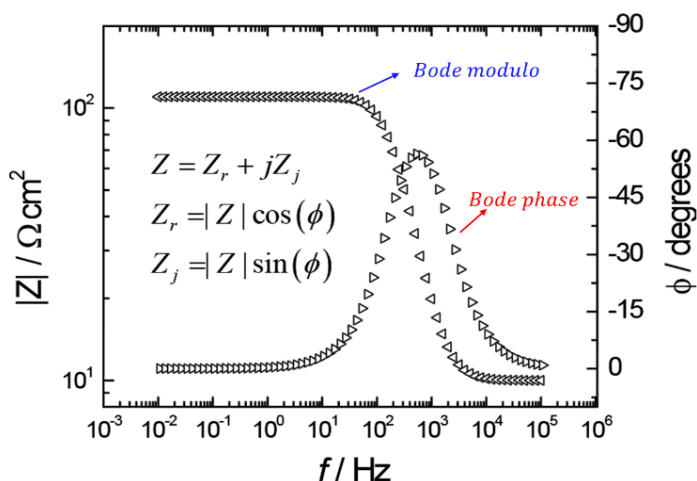


Figura 2.25. Ejemplo de Diagrama de Bode con un único proceso de transferencia de carga.

Este diagrama proporciona información sobre la cinética de los procesos, así como su secuencia temporal. Más adelante, en el análisis de los resultados veremos un despliegue más exhaustivo del tipo de análisis que nos proporciona esta técnica.

En sistemas fotoelectroquímicos el circuito equivalente puede representarse de la forma siguiente:

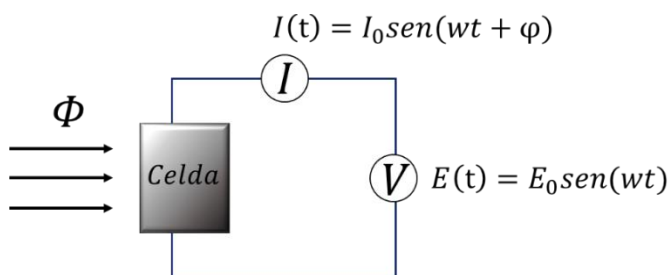


Figura 2.26. Circuito equivalente para un sistema fotoelectroquímico.

en el que Φ es la intensidad de la luz incidente. En este caso pueden existir varios procesos implicados en la reacción lo que generara diagramas de Nyquist con varios semicírculos y de Bode con picos a diferentes frecuencias. Lo que hace la investigación más compleja y requiere de un análisis particular de cada caso.

Además de realizar las simulaciones y ajustes para conocer los elementos resistivos y capacitivos que están implicados en el proceso, se ha realizado un estudio cinético utilizando los datos obtenidos mediante esta técnica. La espectroscopia de impedancia de fotocorrientes puede ser utilizada para estimar las constantes de velocidad (k) de transferencia de carga y recombinación. La teoría de esta aproximación ha sido discutida en la bibliografía por muchos autores, entre los más destacados *L. M. Peter*^{28, 29}, *R. Peat. et al*³⁰ y *J. Bisquert*^{31, 27}.

Esta teoría se puede relacionar con los circuitos equivalentes que representan los procesos que tienen lugar en la interfase semiconductor/electrolito, de modo que del análisis de los mismo se puede extraer información acerca de las constantes cinéticas de los procesos involucrados.

La absorción de luz por un electrodo semiconductor genera un par electrón-hueco, donde el e^- es separado del h^+ por la acción del campo eléctrico generado en la capa de agotamiento. Consecuentemente, las cargas mayoritarias (e^- en un semiconductor de tipo n) se mueven hacia el interior del material, mientras que las minoritarias (h^+) se mueven hacia la interfase semiconductor-electrolito donde son eliminadas, bien por la transferencia de carga al electrolito o bien por recombinación. A menos que la intensidad de la iluminación sea muy baja, la redistribución de la carga fotogenerada asociada con este proceso, puede cambiar el doblamiento de las bandas, alterando la capacidad de la zona de carga espacial y la concentración de los portadores mayoritarios dentro de la capa de agotamiento. Los cambios foto-inducidos aportan contribuciones adicionales a la densidad de corriente que circula a través del circuito, haciendo que los resultados de la fotocorriente sean difíciles de interpretar, por lo tanto son necesarias expresiones matemáticas que permitan la estimación del doblamiento de las bandas y su cambio cuando se ilumina el electrodo³².

Consideraremos la situación donde los huecos fotogenerados puedan transferirse hacia el interior del semiconductor y a la disolución directamente desde de la banda de valencia con una constante k_{tc} o recombinarse con los electrones con una constante k_{rec} . Asumimos que, a bajos niveles de iluminación, k_{tc} y k_{rec} son independientes de la variación de la intensidad de la luz. Esto lo hacemos para describir las ecuaciones como de primer orden, con el fin de simplificar los cálculos. En la figura 2.26 vemos un esquema del proceso de movimiento de cargas al iluminar una interfase semiconductor-electrolito.

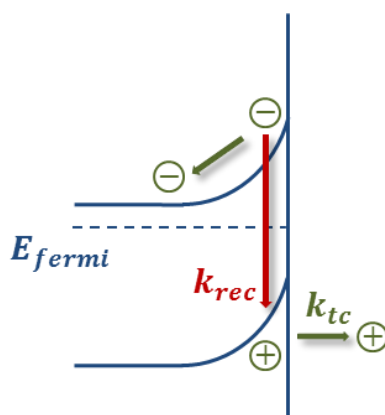


Figura 2.27. Modelo elemental más simple del proceso de transferencia de carga y la recombinación que tiene lugar en una interfase semiconductor-electrolito cuando se ilumina. Las flechas verdes indican el proceso de la reacción de transferencia de carga y la roja la recombinación.

Bajo estas condiciones y utilizando las ecuaciones diferenciales apropiadas para describir la carga fotogenerada que forma parte del proceso de transferencia de carga Q_{tc} a través C_{tc} y la carga fotogenerada recombinada Q_{rec} a través de C_{rec} ^{33–35} y utilizando un circuito eléctrico equivalente como el que vemos en la figura 2.28 se llega a una expresión que relaciona las constantes de la velocidad de la reacción de transferencia de carga y de recombinación con estas resistencias y capacidades. Se asume que la la posible reacción de recombinación se daría en paralelo a la

reacción de transferencia de carga ya que las cargas fotogeneradas “tomarían” uno de los dos caminos.

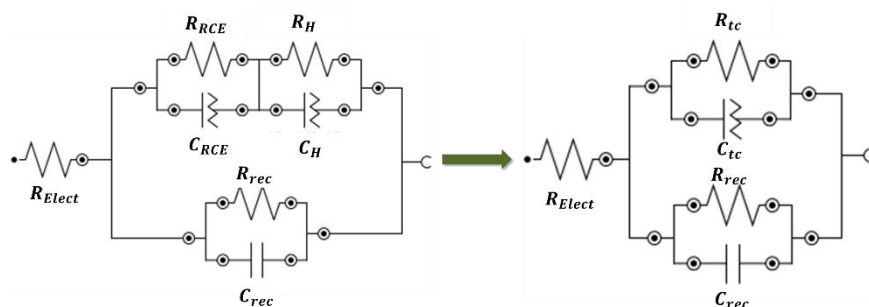


Figura 2.28. Circuitos equivalentes para la determinación de las constantes de reacciones de transferencia de carga y recombinación.

La simulación de este circuito nos lleva a unos valores de R_{tc} , R_{rec} , C_{tc} y C_{rec} que utilizados en las siguientes ecuaciones nos permitirán calcular estas constantes de reacción:

$$k_{tr} = \frac{1}{R_{tc}(C_{tc} + C_{rec})} \quad 2.25$$

$$k_{rec} = \frac{1}{R_{rec}(C_{tc} + C_{rec})} \quad 2.26$$

De este modo podemos deducir de manera aproximada las constantes cinéticas de reacción de los procesos de transferencia de carga y recombinación en el proceso de fotogeneración de nuestra celda fotoelectroquímica por medio de la simulación de los circuitos equivalentes^{28–30,33,36–38}.

Estas ecuaciones se han desarrollado suponiendo que los procesos de recombinación y transferencia de carga se comportan como resistencias asociadas a elementos capacitivos cuando los procesos suelen ser más complejos de forma que deberían estar representados por impedancias. Sin embargo, puede estar justificado usar circuitos RC puesto que partimos del supuesto de que los procesos

son lineales y proporcionales a la caída de potencial fotoinducida a través de la zona de decaimiento.

Con los resultados de *EIS* además es posible conocer la frecuencia del máximo de impedancias y a partir de ahí el tiempo de decaimiento del electrón y el coeficiente de difusión aparente del electrón ya que:

$$f_{RC} = \frac{1}{2\pi RC} = \frac{1}{\tau_D} = \frac{4D_{ap}}{d} \quad 2.27$$

donde τ_D es el tiempo de decaimiento, D_{ap} es el coeficiente de difusión aparente y d el espesor del electrodo³⁹. De los diagramas de Nyquist es posible extraer este valor tal y como se puede ver en la Figura 2.29.

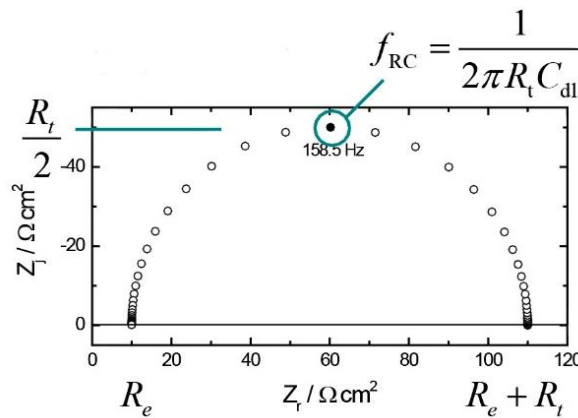


Figura 2.29. Representación del típico diagrama de Nyquist para la extracción del valor de f_{max} .

2.8. Cuantificación del hidrógeno fotogenerado. Espectrometría de masas.

Con el objetivo de cuantificar la cantidad de hidrógeno fotogenerada, se ha utilizado un Espectrómetro de Masas cuadrupolar (*Quadrupole Mass Spectrometry*

QMS) conectado a la celda fotoelectroquímica. Esta técnica puede jugar un papel fundamental en la investigación de la producción de hidrógeno en fotoelectroquímica de semiconductores, ya que la obtención de fotocorrientes y eficiencias cuánticas altas no siempre garantiza una alta fotogeneración de hidrógeno. Para ello es muy importante cuantificar los flujos de obtención. El acoplamiento de una celda electroquímica a un espectrómetro de masas es conocida como Espectroscopia de Masas Electroquímica (*Electrochemical Mass Spectrometry EMS*). El sistema de análisis de gases puede ser utilizado para llevar a cabo una Espectroscopia de Desorción Térmica (*Thermal Desorption Spectroscopy TDS*), como veremos más adelante en algunas medidas de desorción realizadas para el estudio de láminas delgadas de magnesio como acumulador de hidrógeno (anexos).

2.8.1. Origen y fundamento físico del *QMS*

El origen de la espectrometría de masas se puede referir al trabajo clásico de *J. J. Thomson*^{40,41} sobre el comportamiento de los iones positivos de los gases bajo el efecto combinado de un campo eléctrico y otro magnético.

Básicamente, puede decirse que un espectrómetro de masas (*QMS*) es un instrumento analítico capaz de generar y detectar iones de acuerdo con la proporción masa-carga de los mismos. Además de eso es capaz de medir las presiones parciales de los gases circundantes al ionizador. Este método permite cuantificar la cantidad de hidrógeno generada mediante mediciones en las variaciones de presiones. El análisis de gases mediante *QMS* es sensible a muchos factores experimentales, por lo que a la hora de realizar las medidas hay que ser cauteloso e intentar la máxima reproducibilidad en todas las condiciones de medida. Además de esto, la calibración del *QMS* es imprescindible, en la realización de esta tesis se ha hecho en tres ocasiones.

La realización de todas las medidas se han llevado a cabo utilizando un equipo *QMS Balzers 200* como el que observamos en la figura 2.30, compuesto por tres partes diferentes: la fuente de iones, el filtro cuadrupolar y detector de iones. Este dispositivo está formado por un sistema de recolección de gases *Pirani – Penning Balzers PKR 250*, una cámara de vacío, un sistema de bombeo *Balzers TSU 064 D*, una bomba rotatoria, una válvula de aguja y un tubo capilar de cuarzo⁴².

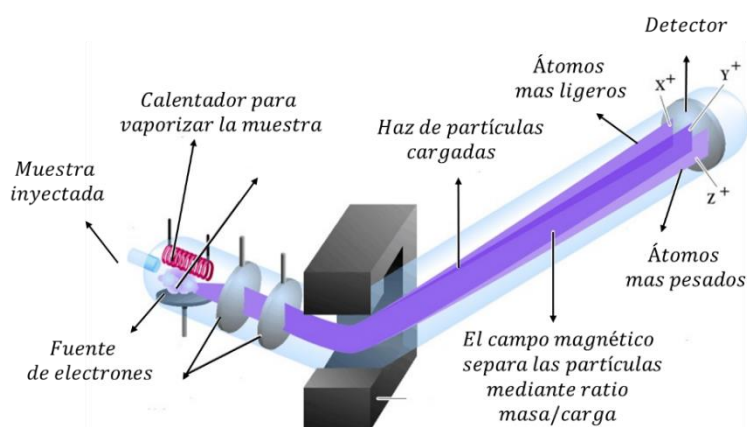


Figura 2.30. Funcionamiento interno del espectrómetro de masas para la identificación de los diferentes elementos que componen la muestra.

2.8.2. Calibración del Espectrómetro de masas

Se han realizado dos calibraciones, una utilizando los flujos de argón e hidrógeno de los que disponemos en el laboratorio para hacer medidas de adsorción y absorción de hidrógeno en materiales, y la otra utilizando un cartucho que contiene un hidruro metálico que sirve como sistema de almacenamiento de hidrógeno. Ambos calibrados han dado resultados muy similares. El calibrado se ha repetido de forma anual con resultados siempre similares a los aquí presentados.

Para ello se ha mezclado un flujo de argón de 28.8 *sccm* con diferentes flujos de hidrógeno y se ha hecho pasar a través de la misma celda utilizada para las

medidas fotoelectroquímicas, con el mismo electrolito y a la misma distancia, para reproducir las condiciones de trabajo, la cual está conectada al *QMS*. De los valores obtenidos se obtienen curvas de calibración como la que observamos en la figura 2.31. Del valor de la pendiente se obtiene un factor de conversión mediante el cual es posible relacionar la señal de intensidad de corriente obtenida cuando se realizan las medidas con la cantidad de hidrógeno que está pasando a través del *QMS*.

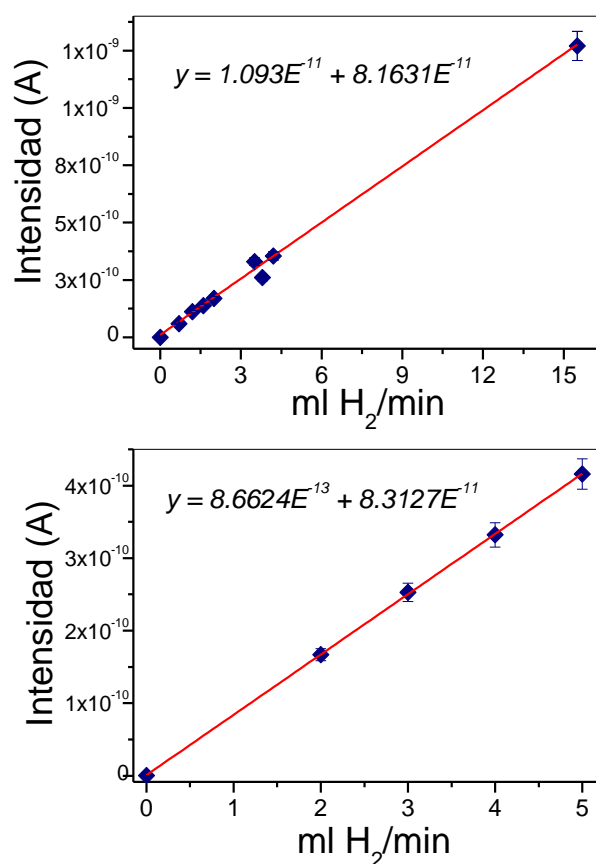


Figura 2.31. Calibraciones del Espectrómetro de masas utilizando un sistema de flujos instalado en el laboratorio (a) y una botella continente de un hidruro metálico fabricada en nuestro laboratorio (b).

De esta manera, y conociendo esta relación, será posible medir y cuantificar *in situ* los flujos de evolución de hidrógeno producidos durante los experimentos de fotogeneración realizados.

Bibliografía

- (1) Antonio Pascual. La Formación de Películas Delgadas de Sulfuros Metálicos Investigada Mediante Medidas in Situ de Sus Propiedades de Transporte, Universidad Autónoma de Madrid, 2005.
- (2) Rakib, S.; Gendry, M.; Klopfenstein, P.; Saoudi, R.; Durand, J. Sulfuration Thermique de InP Sous Pression Réduite de Vapeur de Soufre. *Thin Solid Films* **1990**, *187*, 309–321.
- (3) P. B. Barton, B. J. S. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*; Holt, Rinehart and Winston: New York, NY, 1997.
- (4) Barnes, H. L.; Kullerud, G. Equilibria in Sulfur-Containing Aqueous Solutions, in the System Fe-S-O, and Their Correlation during Ore Deposition. *Econ. Geol.* **1961**, *56*, 648–688.
- (5) Maissel, L. I.; Glang, R. *Handbook of Thin Film Technology*; McGraw-Hill: New York, 1970.
- (6) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*; Brooks/Cole: New York, 1976.
- (7) Azároff, L. V. *Elements of X-Ray Crystallography*; McGraw-Hill: Tokio, 1968.
- (8) Williamson, G. K.; Hall, W. H. X-Ray Line Broadening from Fined Aluminium and Wolfram. *Acta Metall.* **1953**, *1*, 22–31.
- (9) Scherrer, P. Bestimmung Der Größe Und Der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl.* **1918**, *2*, 98–100.
- (10) Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978–982.
- (11) Bermúdez-Polonio, Joaquín. *Métodos de Difracción de Rayos X; Principios Y Aplicaciones*; Madrid, ES, Ediciones Pirámide.; 1981.
- (12) Oxford Instruments NanoAnalysis, Halifax Road, High Wycombe, Buckinghamshire HP12 3SE, UK. An Introduction to Energy-Dispersive and Wavelength-Dispersive X-Ray Microanalysis. *Microsc. Anal. X-RAY Suppl.* **2006**.

- (13) David B. Williams, C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy: Diffraction*; Plenum Press, 1996; Vol. Vol 2.
- (14) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- (15) L. J. Van Der Pauw. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. *Philips Res. Rep.* **1958**.
- (16) J. R. Ares. Coeficiente Seebeck En Semiconductores: Aplicacion Al Estudio de Formación de Láminas Delgadas de Piritita, UAM, 1999.
- (17) Pablo Díaz Chao. Sulfuros de Metales de Transición En Película Delgada Para Aplicaciones Termoeléctricas Y Fotovoltaicas. Formación Y Dopaje., Universidad Autónoma de Madrid, 2009.
- (18) Telkes, María. Thermoelectric Power and Electrical Resistivity of Minerals. *Am. Mineral.* **1950**, 536–555.
- (19) Chen, Z.; Dinh, H. N.; Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting*; SpringerBriefs in Energy; Springer New York: New York, NY, 2013.
- (20) Roel Van de Krol; Michael Grätzel. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*; 2012th ed.; Electronic Materials: Science & Technology.
- (21) Salvador, P. Hole Diffusion Length in n-TiO₂ Single Crystals and Sintered Electrodes: Photoelectrochemical Determination and Comparative Analysis. *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 2977–2985.
- (22) Nicholson, R. S.; Shain, I. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.
- (23) Nicholson, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351–1355.
- (24) Macdonald, J. R.; Kenan, W. R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*; 1 edition; Wiley-Interscience: New York, 1987.
- (25) Orazem, M. E. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2008.

- (26) Allen J Bard; Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- (27) Bisquert, J. Physical Electrochemistry of Nanostructured Devices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *10*, 49–72.
- (28) Peter, L. M. Dynamic Aspects of Semiconductor Photoelectrochemistry. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 753–769.
- (29) Ponomarev, E. A.; Peter, L. M. A Generalized Theory of Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS). *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 219–226.
- (30) Peat, R.; Peter, L. M. A Study of the Passive Film on Iron by Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *228*, 351–364.
- (31) Bisquert, J. Chemical Capacitance of Nanostructured Semiconductors: Its Origin and Significance for Nanocomposite Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5360–5364.
- (32) Schlichthörl, G.; Ponomarev, E. A.; Peter, L. M. An Investigation of Hydrogen Evolution at p-Si by Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy and Photomodulated Microwave Reflectivity. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3062–3067.
- (33) Wilson, R. H.; Sakata, T.; Kawai, T.; Hashimoto, K. Analysis of the Transient Response of a Semiconductor-Electrolyte Circuit to a Short Light Pulse: Application to CdSe Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1082–1087.
- (34) Ponomarev, E. A.; Peter, L. M. A Generalized Theory of Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS). *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 219–226.
- (35) Ponomarev, E. A.; Peter, L. M. A Comparison of Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy and Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy in a Study of Photoelectrochemical Hydrogen Evolution at P-InP. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 45–52.
- (36) Bitterling, K.; Willig, F.; Decker, F. Picosecond Time-Resolved Measurements of Fast Recombination Losses in the Photoresponse of Semiconductor/Liquid Junction Cells. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *228*, 29–44.
- (37) Kenyon, C. N.; Ryba, G. N.; Lewis, N. S. Analysis of Time-Resolved Photocurrent Transients at Semiconductor/Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12928–12936.

- (38) Gerischer, H. Charge Transfer Processes at Semiconductor-Electrolyte Interfaces in Connection with Problems of Catalysis. *Surf. Sci.* **1969**, *18*, 97–122.
- (39) De Jongh, P. E.; Vanmaekelbergh, D. Investigation of the Electronic Transport Properties of Nanocrystalline Particulate TiO₂ Electrodes by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2716–2722.
- (40) Thomson, J. J. Bakerian Lecture: Rays of Positive Electricity. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **1913**, *89*, 1–20.
- (41) Thomson, J. J. (Joseph J. *Rays of Positive Electricity, and Their Application to Chemical Analyses*; London, Longmans, 1921.
- (42) Fabrice Leardini. Efectos Isotópicos En Los Procesos de Producción Y Almacenamiento de Hidrógeno, Universidad Autónoma de Madrid, 2007.



CAPÍTULO 3

TRISULFURO DE TITANIO. ESTUDIO DEL CRECIMIENTO Y
DE SU UTILIZACIÓN COMO FOTOELECTRODO PARA LA
CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA EN CELDAS
FOTOELECTROQUÍMICAS.

Contenido

3.1. Síntesis y mecanismo de formación del TiS_3	99
3.1.1. Síntesis de láminas de trisulfuro de titanio.....	100
3.1.2. Formación de las nanocintas de TiS_3 . Aproximación termodinámica	105
3.2. Caracterización estructural y morfológica del TiS_3 a diferentes temperaturas.....	112
3.2.1 Determinación de las propiedades estructurales y composicionales de las muestras sintetizadas en discos de titanio	112
3.2.2. Estudio de la morfología de las muestras sulfuradas sobre discos de titanio	115
3.2.3. Determinación del área específica mediante BET	117
3.3. Espectroscopia óptica. Calculo de la Energía de banda prohibida	118
3.4. Caracterización de las propiedades electroquímicas.....	127
3.4.1. Determinación del potencial en reposo y respuesta a la luz en circuito abierto. Fotopotencial.....	128
3.4.2. Voltametría cíclica de barrido. Estabilidad del material	133
3.4.3. Dependencia de la fotocorriente con el potencial de polarización	134
3.4.3.1. Fotocorrientes instantáneas.....	135
3.4.3.2. Transitorios de fotocorriente del TiS_3	139
3.4.4. Respuesta Espectral. Eficiencia cuántica.....	145
3.5. Posicionamiento de las bandas de energía del TiS_3 . Determinación del potencial de banda plana mediante EIS.....	149

3.6. Fotogeneración de hidrógeno en celda fotoelectroquímica utilizando TiS_3 como fotoelectrodo	156
3.6.1. Eficiencia de Fotoconversión de energía STH	159
3.6.2. Comparativa de fotogeneración de los materiales sintetizados a diferentes temperaturas	162
3.6.3. Estabilidad del material frente a la reacción de fotogeneración de hidrógeno	164
3.7. Cinética del proceso fotoelectroquímico estudiado mediante Espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS).....	168
3.7.1. Influencia del potencial de polarización	169
3.7.2. Dependencia del proceso con la intensidad de la iluminación	172
Conclusiones.....	181
Bibliografía	183

EL titanio es un metal de transición que pertenece al grupo *IV* que reacciona con los calcogenuros formando los calcogenuros de titanio, entre ellos, el TiS_3 . Este grupo de tricalcogenuros, al igual que los pertenecientes al grupo *V*, cristaliza en una estructura de cadena lineal formada por prismas triangulares¹ (que puede observarse en la figura 3.1) en las cuales el metal ocupa el centro de los prismas. Por otra parte, en contraste con los compuestos del grupo *V* la estructura detallada de los tricalcogenuros de grupo *IV* es más simple consistiendo en un solo tipo de cadena y una celda unidad que contiene solo dos unidades de fórmula.

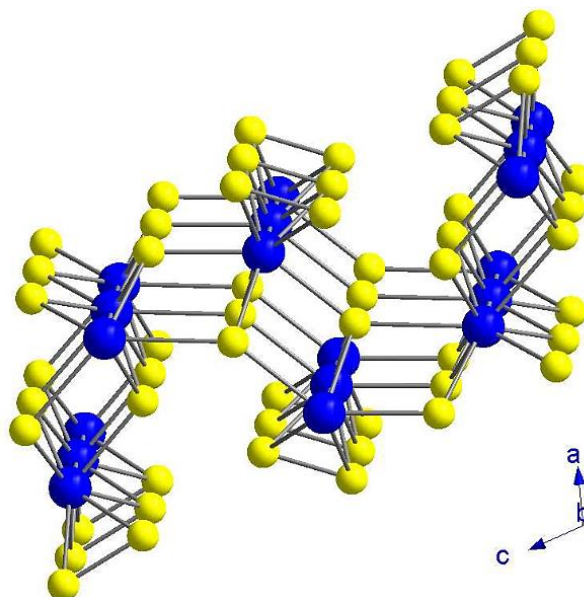


Figura 3.1. Representación de la estructura del trisulfuro de titanio. Los átomos azules representan el titanio, los amarillos el azufre. El esquema se proyecta a lo largo del eje *b* que muestra las cadenas infinitas de los prismas triangulares distorsionadas.

Los primeros trabajos de investigación de las propiedades eléctricas y ópticas del TiS_3 datan de los años 60, donde *Grimmeiss et al.*² (1961) determinan su coeficiente de absorción por primera vez ($\alpha \sim 1.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). En 1963 *Haraldsen et al.*³ exponen la síntesis y caracterización estructural de una serie de tricalcogenuros metálicos (TiS_3 , ZrS_3 y HfS_3). Desde este momento hasta finales de los años 70, comienzos de los 80 no se encuentran más trabajos relacionadas con el trisulfuro de titanio. La mayoría de estos trabajos están enfocados a clarificar aspectos de la síntesis, morfología, estructura del material, parámetros de red, tamaño de cristal y tipo de enlace⁴⁻⁷. Por ellos se sabe que el TiS_3 posee una estructura de tipo cadena y que debido a ella crece en forma de nanocintas. Toda la cadena se mantiene unida por fuerzas de *Van der Waals* $S_2 - S_2$. Este tipo de estructura indica que la unidad MX_3 es efectivamente $M^{4+}X_2^{2-}X_2^{2-}$ teniendo por lo tanto una banda vacía en el orbital d ^{4,8-10}. Las cadenas están formadas por unidades de TiS_6 prismáticas trigonales, compartiendo las caras superior e inferior y que se extiende de forma paralela a través del eje b . Posee por tanto una estructura monoclinica de tipo $ZrSe_3$ y grupo espacial $P21/m11$ ⁵.

El TiS_3 es un material semiconductor de tipo n , con un alto coeficiente de absorción ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) y una energía de banda prohibida pequeña de $\sim 1 \text{ eV}$ de transición directa^{2,11} la cual le confiere la posibilidad de absorber gran parte de la energía del espectro de radiación solar visible. Además, tiene unas propiedades de transporte adecuadas para dispositivos termoeléctricos^{12,13}. Por otra parte, el TiS_3 muestra características anisotrópicas pseudo-unidimensionales, las cuales son muy interesantes para el estudio de sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, dirección en la que se ha colaborado y participado en la realización de esta tesis^{14,15}.

Todas estas propiedades, además de su alta área específica debida a su morfología de nanocintas, han hecho que en los últimos años haya comenzado a crecer el interés por este material por su gran potencial en diferentes aplicaciones

como dispositivos opto-electrónicos^{14,15}, baterías^{16,17}, dispositivos termoeléctricos¹⁸, etc. Específicamente, en el caso que nos ocupa, lo convierten en un material atractivo para su utilización como fotoelectrodo en celdas fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno. Existen pocos trabajos precedentes de medidas fotoelectroquímicas. En 1983, *Gorochov et al*¹⁹ fueron los primeros en proponer la utilización de este material como electrodo en celdas fotoelectroquímicas, en el cual se presenta una caracterización mediante voltametría cíclica en medio ácido para probar la estabilidad del material, concluyendo que era inestable en disolución acuosa, a *pH* ácidos y básicos, pero que podía llegar a estabilizarse en I_3^-/I^- . Casi tres décadas tardó en aparecer otro trabajo sobre propiedades fotoelectroquímicas de TiS_3 , el cual se realizó en nuestro laboratorio²⁰.

El objetivo de este capítulo de la Tesis es el estudio la viabilidad del TiS_3 como fotoelectrodo para su uso en celdas fotoelectroquímicas de generación de hidrógeno. Para ello se realizará la síntesis de material, proponiendo un mecanismo del crecimiento, y se investigarán sus propiedades de transporte, ópticas y electroquímicas. No existen trabajos precedentes a esta tesis doctoral donde se obtenga hidrógeno fotogenerado en celda fotoelectroquímica utilizando TiS_3 como fotoelectrodo.

3.1. Síntesis y mecanismo de formación del TiS_3

Para la síntesis del trisulfuro de titanio se han utilizado dos métodos. Por un lado, se han utilizado sustratos de cuarzo para depositar láminas delgadas de TiS_3 y estudiar las propiedades ópticas y de transporte. Por otra parte, se han utilizado discos de titanio que han sido sulfurados directamente para realizar todas las medidas de caracterización electroquímica y fotoelectroquímica. Para la síntesis de películas delgadas se ha utilizado una evaporadora con un cañón de electrones. Se

ha evaporado el titanio y se ha alcanzado un espesor medio de $\sim 100 \pm 10 \text{ nm}$, medido con el perfilómetro.

La sulfuración se ha realizado en un sistema como el que se ha explicado en el capítulo anterior. Se coloca el sustrato dentro de una ampolla de vidrio con la cantidad de azufre necesaria para alcanzar la presión de vapor de azufre a la temperatura escogida.

3.1.1. Síntesis de láminas de trisulfuro de titanio

Desde que en 1937 fuera sintetizado por primera vez por *Biltz et al*²¹, el TiS_3 sólo se ha obtenido en un estrecho intervalo de temperaturas ($450^\circ\text{C} - 625^\circ\text{C}$) durante largos tiempos de sulfuración (de varios días a semanas)²². En todos los casos, el TiS_3 muestra una morfología de nanocintas con dimensiones que varían desde rangos de espesores nanométricos a longitudes de micras e incluso milímetros^{4-6,8}. Para describir el proceso de formación, el transporte de masas solo ha sido reportado por *Quinn et al*²³ en el comienzo de los años 60. Este mecanismo explicaría las longitudes macroscópicas que presentan las nanocintas del TiS_3 . Por otra parte, la influencia de parámetros como la temperatura y la presión de sulfuración sobre las propiedades morfológicas, estructurales y de composición han sido escasamente investigadas²⁴. Asimismo, en ninguno de ellos se han abordado aspectos termodinámicos o cinéticos del proceso de formación.

A diferencia de otros sulfuros metálicos, el mecanismo de formación se basa en una reacción de vapor-sólido: el Ti reacciona con azufre en fase gas, cuya composición depende de la temperatura ($\text{S}_2, \text{S}_3 \dots \text{S}_x$) para convertirse en TiS_x (gas), que condensa en la superficie Ti formando TiS_3 ²⁴. En la figura 3.2 vemos el diagrama de fases de la formación del TiS_3 ²⁵ obtenido en 1986. Según este diagrama, la existencia del TiS_3 comenzaría a partir de los 500°C y TiS_2 a

temperaturas algo más altas y menores presiones de azufre. No se han encontrado diagramas de fases de estas especies más actualizado que el aquí presentado.

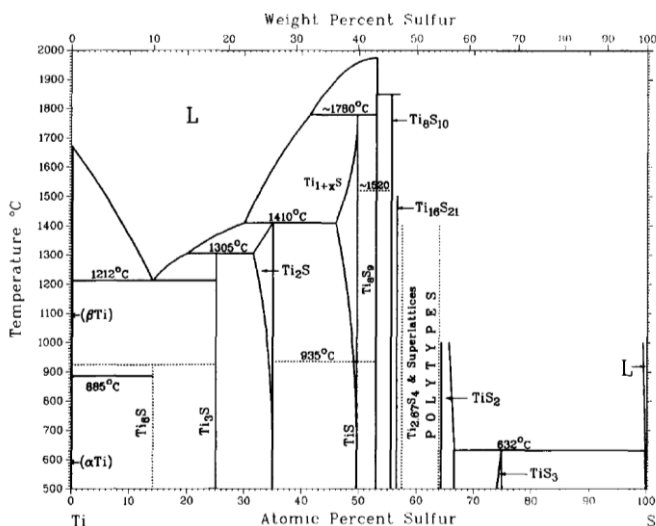


Figura 3.2. Diagrama de fases del sistema Ti-S ²⁵.

Sin embargo, en nuestro laboratorio se ha observado la formación del TiS_3 a temperaturas menores que las que aparecen en dicho diagrama, por tanto, el propósito principal de esta parte del capítulo es investigar el proceso de formación de TiS_3 desde un punto de vista termodinámico y experimental.

Con este fin se han sulfurado láminas delgadas de titanio a diferentes temperaturas (T_s) y tiempos (t_s) introduciéndolas en ampollas de vidrio selladas a vacío. Las láminas delgadas ofrecen la posibilidad de alcanzar la sulfuración en tiempos cortos. Además, estas muestras servirán para el estudio de las propiedades ópticas y de transporte al tener su sustrato transparente y no conductor. Una vez clarificado el proceso del crecimiento, se elegirán unos rangos de temperatura y se procederá a sintetizar TiS_3 en discos de titanio para poder llevar a cabo las medidas electroquímicas.

En la figura 3.3 observamos el patrón de difracción de rayos X de una lámina delgada de titanio de 300nm. El titanio cristaliza en el sistema hexagonal (*grupo* $P63/mmc$) mostrando una orientación preferencial a lo largo del plano (002), es decir, el plano basal, con un tamaño de cristalito de $25 \pm 10nm$ obtenido mediante la fórmula de *Scherrer*. La imagen *FEG* incluida en el patrón de difracción muestra que la lámina de titanio está formada mayoritariamente por granos hexagonales con tamaños de alrededor de 100nm a lo largo del plano basal. Esto indica que los granos deben estar formados por ~ 4 cristales.

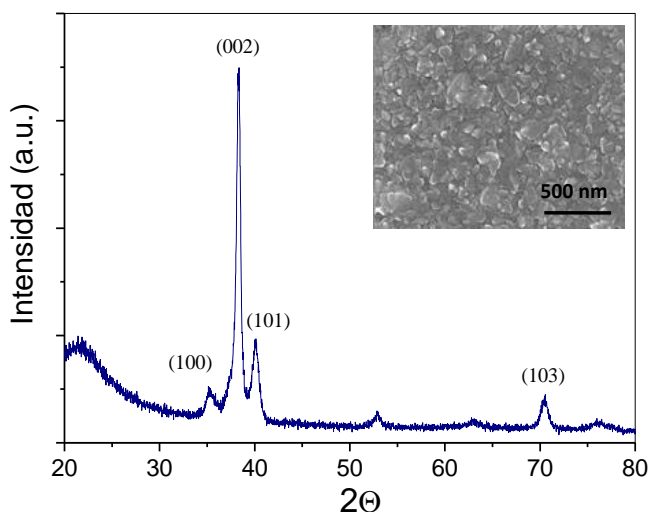


Figura 3.3. Difractograma XRD de la película de titanio de 300nm evaporada. Dentro puede verse una imagen FEG de la película.

En la Figura 3.4 observamos los patrones de difracción de rayos X de las muestras sulfuradas a 350, 450, 550 y 600°C durante 20 horas. Las películas sulfuradas a temperaturas menores de 600°C exhiben picos muy intensos asociados a una única fase de sulfuro de titanio, TiS_3 policristalino. La película sulfurada a 600°C muestra un patrón de difracción con picos asociados a la presencia de TiS_2 (estructura hexagonal, grupo $P3m1$). En los difractogramas no se ven picos relativos al titanio pero si algunos pequeños relacionados con la existencia de pequeñas cantidades de TiO_2 (fase rutilo) indicando una total conversión de Ti a TiS_3 . Por lo

tanto, el TiS_3 muestra un rango de temperaturas de existencia que va desde los 350 hasta los 550°C (incluidas).

Sin embargo, las películas muestran algunas diferencias estructurales dependientes de la temperatura de sulfuración. Así, el tamaño de cristal aumenta desde $50 \pm 20nm(350^\circ C)$ hasta $90 \pm 30nm(550^\circ C)$ a medida que la temperatura aumenta. Sin embargo los parámetros de red y por ello el volumen de la celda no sufren variación notable ($\sim 148,05 \pm 0,05A^3$).

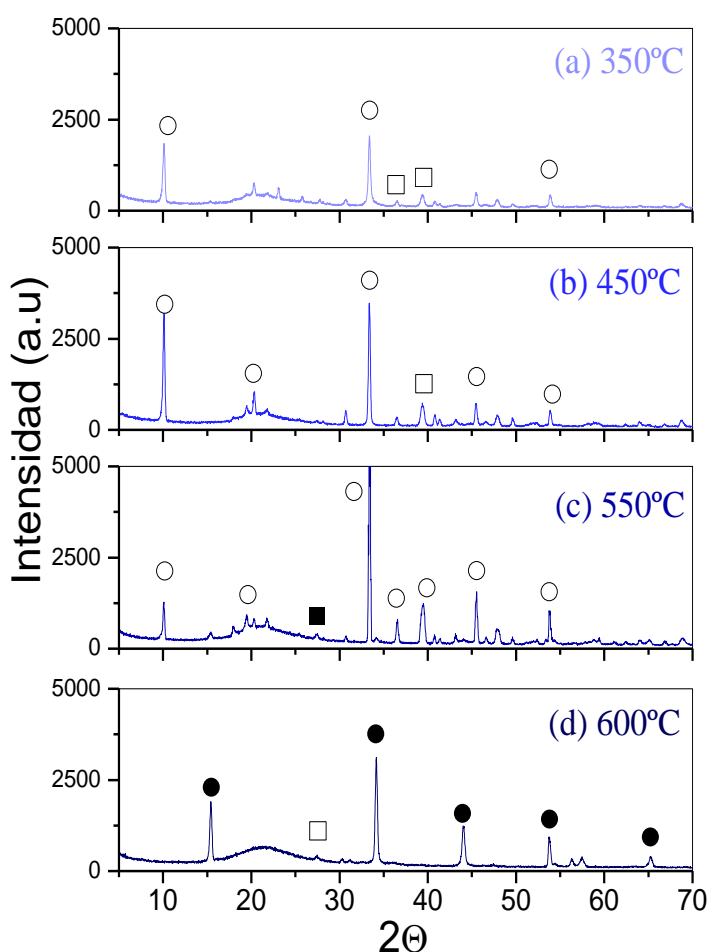


Figura 3.4. Difractogramas de rayos X de las láminas delgadas de Ti sulfuradas a diferentes temperaturas (a) 350°C, (b) 450°C, (c) 550°C and (d) 600°C. (○) TiS_3 , (□) Ti_xO , (■) TiO_2 , (●) TiS_2 .

Por otra parte, los patrones de difracción revelan una orientación preferencial en las direcciones (001) y (012) lo cual sugiere cierto grado de disposición en las películas de TiS_3 . De hecho, esta atribuido a la peculiar morfología del material que se puede observar en la figura 3.5 en la cual se encuentran fotografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido de alta resolución (*FEG*). Las películas sulfuradas a bajas temperaturas están formadas por multitud de micro-elementos de un tamaño de $\sim 20\mu m$ los cuales presentan una morfología que se asemeja a un abanico, ya que están formados una serie de cintas que se mantienen unidas formando un plano (ampliación figura 3.4a). La densidad de estos abanicos decrece drásticamente al aumentar la temperatura de sulfuración, tornándose hacia una morfología donde las cintas cada vez se separan más hasta formar una distribución homogénea (figura 3.5c).

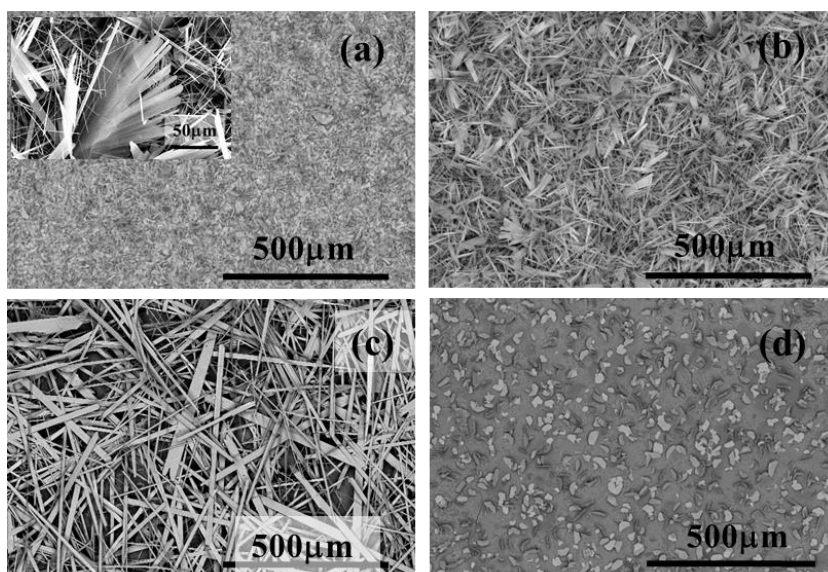


Figura 3.5. Fotografías de SEM para las muestras de lámina delgada de TiS_3 sulfuradas a 350(a), 500(b), 550(c) y 600°C(d) sobre sustratos de cuarzo.

La morfología de las nanocintas, su tamaño y su distribución dependen también de la temperatura de sulfuración mostrando longitudes mayores ($> 500 \mu m$) a las temperaturas más altas (Figura 3.5a-c). Además, las películas de TiS_3 muestran una

microestructura policristalina, sin embargo, al realizar difracción de electrones de una única cinta¹⁴ se observa un patrón monocristalino. Esto sugiere que la policristalinidad observada por *XRD* es causada a las diferentes orientaciones de las cintas que forman la película.

Por otra parte, no se observa una influencia significativa de la temperatura de sulfuración en la relación de composición (*S/Ti*) mostrando valores, medidos por *EDX*, que varían desde 3.3 ± 0.2 para 350°C hasta 3.0 ± 0.2 para 550°C . Esto indica un alto rango de temperaturas con relativa homogeneidad en la composición.

En las películas sulfuradas a 600°C , se observa una morfología y estequiometría completamente diferente. Estas películas están formadas por granos en forma de hexágonos ($\sim 20 - 40\mu\text{m}$) y muestran una relación estequiométrica de *S/Ti* de 1.7 ± 0.1 . Los resultados de difracción de rayos X confirman la presencia de *TiS₂* como única fase.

Como consecuencia de la estructura, morfología y tipo de enlace que une sus capas, el *TiS₃* es considerado un compuesto laminar presentando dimensiones de ancho de $\sim 1 - 10\mu\text{m}$ y largo $\sim 100 - 1000\mu\text{m}$, las cuales son muy superiores a las dimensiones de espesor $\sim 100\text{nm}$.

3.1.2. Formación de las nanocintas de *TiS₃*. Aproximación termodinámica

La formación de morfologías peculiares como nanohilos, nanocilindros o nanocintas, es comúnmente explicada mediante mecanismos de reacción como vapor-líquido sólido (*VLS*), solución-líquido-sólido (*SLS*), crecimiento asistido de óxido (*OS*) y vapor-sólido (*VS*).

En nuestro caso, en el que no se han empleado catalizadores en el proceso de sulfuración, ni se han observado especies diferentes en lo alto de los hilos, podemos

considerar que el mecanismo *VLS* es el más probable para el proceso de formación. Este tipo de mecanismo se distingue porque la parte superior de las cintas muestran una punta afilada debido a que las moléculas de la especie gaseosa son más propensas a continuar en el centro del hilo que en los bordes por razones energéticas²⁶. En la figura 3.6 se observan estas puntas afiladas de las nanocintas del TiS_3 lo cual soporta la teoría de formación mediante *VLS*.

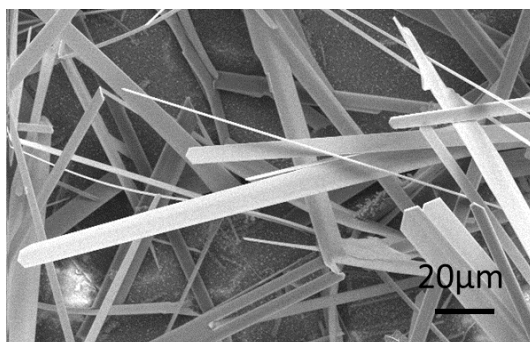


Figura 3.6. Detalle de los extremos de las nanocintas de TiS_3 formadas en lámina delgada a 550°C durante 10 horas.

Por otra parte, este mecanismo también asume que las direcciones preferenciales de crecimiento están dadas por una competencia entre las velocidades de crecimiento de los diferentes planos cristalográficos. Por tanto, los planos con energía libre relativamente mayor deben ser más inestables (es decir, más reactivos), y por lo tanto se observa un crecimiento preferencial en esta superficie. La energía superficial viene dada por la ecuación:

$$G_{hkl} = \mu_i \times n_{hkl} \quad 3.1$$

donde μ es el potencial químico para las especies en fase vapor y n_{hkl} es el número de átomos del plano (hkl). El mayor número de átomos por unidad de área ($0.09 \text{ at}/\text{\AA}^2$) del TiS_3 se presenta en el plano (010) y se espera un ratio de crecimiento mayor en este plano lo cual se confirma por el crecimiento preferencial a lo largo del eje b exhibido por las nanocintas (Figura 3.7).

Las medidas de *TEM* que se han utilizado para realizar esta parte del trabajo se han tomado de trabajos anteriores que se han realizado en el laboratorio²⁷.

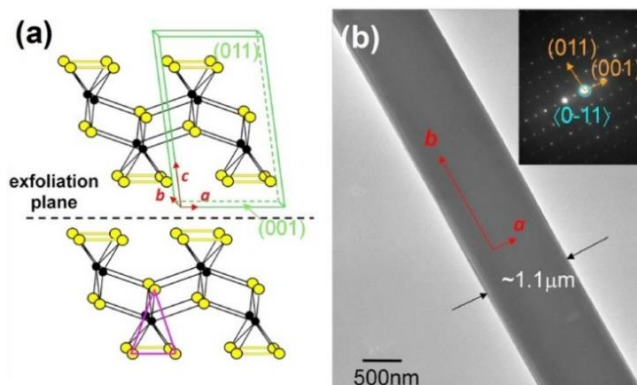


Figura 3.7. a) Estructura de TiS_3 compuesta por planos paralelos de cadenas de una dimensión compuestas por prismas triangulares apilados (base en rosa) los cuales se mantienen unidos por fuerzas de Van der Waals. b) Micrografía de TEM y su correspondiente patrón de difracción de electrones correspondiente a una nanocinta (recuadro negro).

Un mecanismo *VLS* requiere la existencia de una especie gaseosa, la cual no ha sido identificada todavía en la reacción titanio-azufre.

Para esclarecer este punto, se va a realizar una aproximación termodinámica al proceso de formación del TiS_3 buscando las reacciones más favorables considerando las distintas fases del azufre gas²⁸, así como las distintas fases del sistema $Ti - S$ ^{1,29}. Se han seleccionado las especies que pueden intervenir en el proceso de reacción, partiendo de los elementos iniciales (Titanio, azufre y oxígeno residual) y se han calculado las entalpías de formación (ΔH) de los posibles compuestos intermedios para evaluar si son reacciones espontaneas o no.

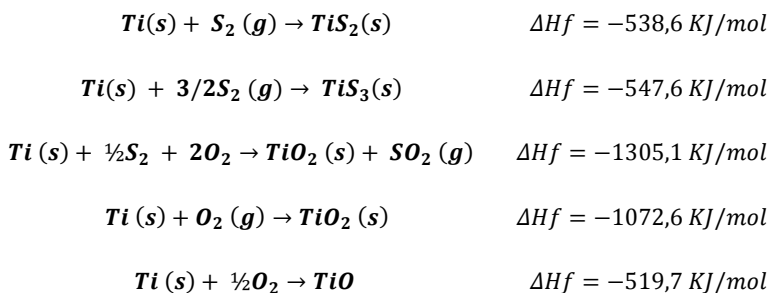
En la tabla 3.1 se muestran las energías de formación de todos los posibles compuestos derivados de las reacciones $Ti - S_2 - O_2$.

<i>Especie</i>	ΔH_f
<i>S</i> (rómico, gas)	277,2 KJ/mol
<i>S</i> (rómico, sólido)	0.0 KJ/mol
<i>S</i> (monoclínico, sólido)	0.3 KJ/mol
<i>S</i> ₂ (gas)	128,6 KJ/mol
<i>O</i> ₂ (gas)	0,0 KJ/mol
<i>O</i> (atómico)	249,2 KJ/mol
<i>SO</i> ₂ (gas)	-296,8 KJ/mol
<i>Ti</i> (sólido)	0,0 KJ/mol
<i>Ti</i> (gas)	473 KJ/mol
<i>TiS</i> ₂	-410 KJ/mol
<i>TiS</i> ₃	-419 KJ/mol
<i>TiO</i> (sólido)	-519,7 KJ/mol
<i>TiO</i> ₂ (sólido)	-944,0 KJ/mol

Tabla 3.1. Entalpías de formación de las diferentes especies que podrían participar en los procesos de formación del *TiS*₃ y el *TiS*₂³⁰⁻³³.

Utilizando estas entalpías de formación³⁰⁻³³, se proponen una serie de reacciones químicas y se verifica la espontaneidad de las mismas para el proceso de formación. En primer lugar vemos las posibles reacciones entre titanio, azufre, y el oxígeno residual existente en la ampolla:

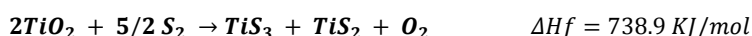
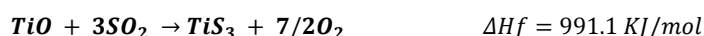
✓ Posibles reacciones del *Ti* con *O*₂ y *S*₂



Podemos afirmar que *a priori* las entalpías de formación sugieren espontaneidad para todas las reacciones tanto del titanio con el azufre para formar TiS_3 y TiS_2 como del titanio con el oxígeno para formar TiO_2 y TiO .

Las reacciones más favorables termodinámicamente son las de formación del TiO_2 , sin embargo, hay que tener en cuenta que el oxígeno interviene como especie residual y no como reactivo, por lo que la reacción se produciría a muy pequeña escala. La similitud entre las entalpías de las reacciones de sulfuración de Ti y la de formación de TiO sugieren que ambas serían casi igual de probables, no obstante, la baja concentración de O posiblemente impide que esta reacción sea significativa frente a las reacciones de sulfuración. Con el fin de clarificar estas reacciones, se estudian las posibilidades de formación de TiS_3 y TiS_2 a partir de estos óxidos mediante reacciones con S_2 y SO_2

✓ **Posibles reacciones de los óxidos TiO y TiO_2 con S_2 y SO_2**



A la luz de los resultados, solo las reacciones de TiO con S_2 , presentan entalpías de formación que sugieren reacciones espontáneas con valores de entalpías de

formación muy pequeños en comparación a los presentados por las reacciones de formación directa de TiS_3 y TiS_2 a partir de Ti con S_2 para. Todos estos cálculos previos, nos sugieren como proceso más viable aquel en el cual reacciona el titanio con el gas azufre S_2 para formar los diferentes sulfuros de titanio cuya estequiometría ira en función de la temperatura, tiempo de sulfuración, y cantidad de azufre.

Para determinar la reacción más probable dentro de las posibilidades de formación del TiS_3 , en la figura 3.8 se han representado las energías de Gibbs formación de las especies TiS , TiS_2 y TiS_3 en función de la temperatura.

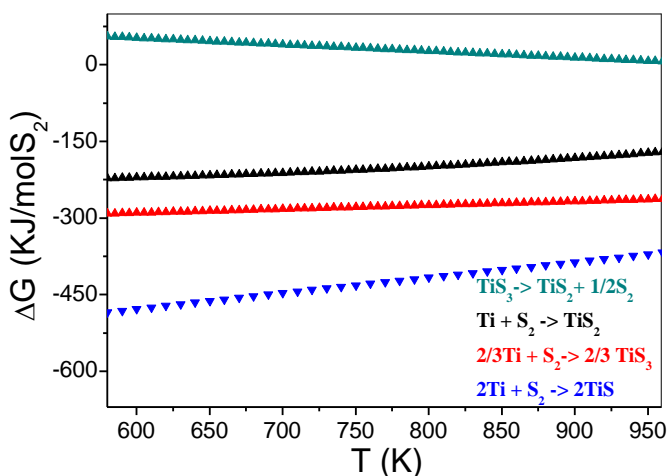


Figura 3.8. a) Energías de Gibbs de formación de TiS , TiS_2 y TiS_3 a partir de Ti y descomposición del TiS_3 .

Además se ha representado la energía de descomposición del TiS_3 (línea verde). Para realizar estos cálculos, se han utilizado energías de formación del TiS_2 tabulada ($\Delta G_f^\circ = -80000 + 18T \text{ cal/molS}_2 \pm 10.000 \text{ cal}$; $\Delta T = 298 - 1053 \text{ K}$)³⁴, la energía de descomposición del TiS_3 publicada por Chaudron et al^{34b} y energía de formación de TiS ($\Delta H_f = -132.00 \text{ kcal/molS}_2 (298 \text{ K})$)³⁴. Estas reacciones se han puesto en función de la presión de azufre. Es muy importante recalcar que las energías de Gibbs de estas reacciones están expresadas por mol de S_2 porque la

molecula de S_2 es la especie limitante al comienzo del proceso. Además consideraremos el S_2 como un gas ideal, se comportará acorde con la siguiente ecuación²⁸:

$$\Delta G_T^D = RT \ln \frac{1}{P_{S_2}/P_0} \quad 3.2$$

A la luz de los resultados, parece que las reacciones de formación de TiS y TiS_3 son las más estables, lo cual sugiere que se formarán una de estas dos especies. Existe la posibilidad de que se forme una especie intermedia TiS en fase gas, ya que en el proceso de formación hemos visto que la morfología se debe a una crecimiento en fase gas. Sin embargo, experimentalmente no ha sido posible localizar esta especie en el proceso de formación, ya que desde tiempos muy cortos de sulfuración aparece únicamente Ti o TiS_3 , lo cual sugiere que o se forma TiS_3 directamente, o la cinética de la reacción $TiS \rightarrow TiS_3$ es muy rápida y no es posible detectar TiS . En la figura 3.9 se observan las representaciones de la estabilidad del TiS_3 en función de la temperatura y la presión de azufre.

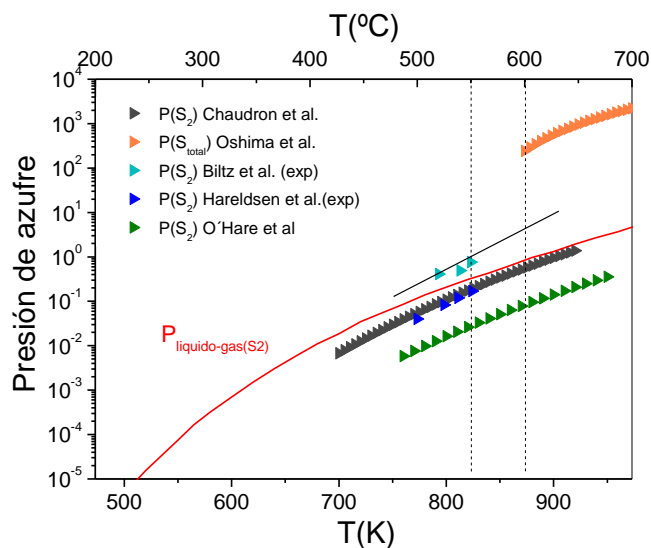


Figura 3.9. Cálculos teóricos de la estabilidad de TiS_3 en función de la temperatura y la presión de azufre presentada por diferentes autores y puntos experimentales obtenidos en el laboratorio.

Para ello se han tomado los datos de diferentes referencias bibliográficas las cuales están especificadas dentro de la figura. Hemos añadido a esta grafica unos puntos experimentales basados en los resultados que hemos obtenido en el laboratorio y están representados con una línea negra. Estos resultados coinciden con la mayor parte de las aproximaciones.

Entre las líneas negras discontinuas hemos dispuesto el rango de descomposición para el TiS_3 , que vendría a estar entre 550 y $600^{\circ}C$, ya que hasta $550^{\circ}C$ hemos observado la aparición de solo TiS_3 pero a $600^{\circ}C$ solo encontramos TiS_2 .

3.2. Caracterización estructural y morfológica del TiS_3 a diferentes temperaturas

Una vez hemos visto la influencia de la temperatura y el tiempo de sulfuración en el crecimiento del trisulfuro de titanio, se han elegido los rangos de temperaturas en las que se obtiene solo TiS_3 . Estas temperaturas son 450 , 500 y $550^{\circ}C$, que se sintetizarán en lámina delgada sobre vidrio con objeto de estudiar las propiedades ópticas y en discos de titanio para el estudio de sus propiedades electroquímicas y de fotogeneración de hidrógeno.

3.2.1 Determinación de las propiedades estructurales y composicionales de las muestras sintetizadas en discos de titanio

La caracterización estructural y composicional se ha hecho mediante difracción de rayos X. Para la identificación de las fases se ha utilizado la base de datos *JCPDS – ICDD*. La caracterización estructural la realizamos a dos niveles diferentes, en primer lugar, a nivel cualitativo para la identificación de las fases existentes en las láminas, y en segundo lugar, a nivel cuantitativo para obtener los tamaños de cristal y los parámetros de red de las fases que componen las películas.

En la figura 3.10 observamos los difractogramas de rayos X de las muestras de TiS_3 crecidas en discos de titanio a diferentes temperaturas. En todas ellas observamos una única fase, correspondiente con el patrón $JC - PDS\ 015 - 0783$ perteneciente a la fase TiS_3 monoclinico, del grupo especial $P21/m$.

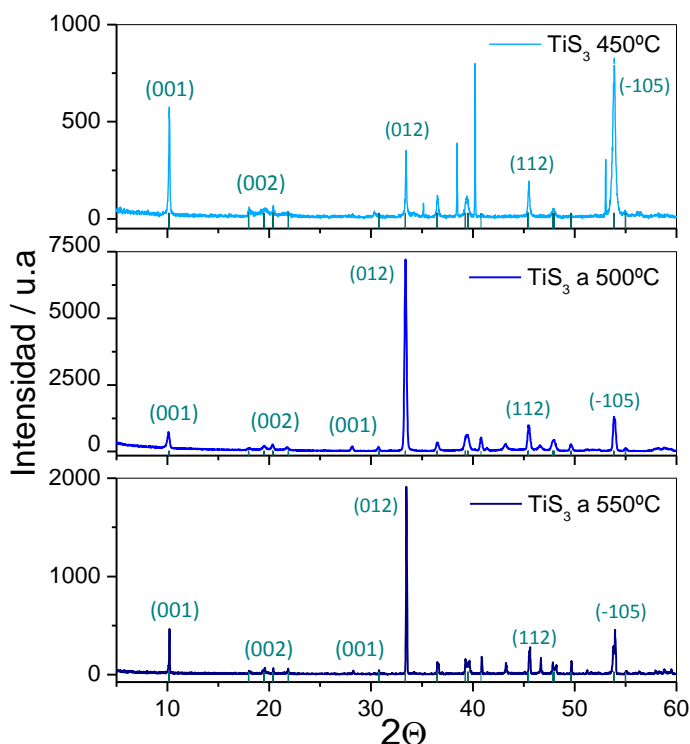


Figura 3.10 Difractogramas de rayos X de las muestras de TiS_3 en disco de titanio sulfuradas a 450 (a) 500 (b) y 550°C.

A simple vista se observan diferencias en las intensidades relativas de los picos relacionadas con las orientaciones preferenciales de los hilos. Esto puede ser debido a que como hemos visto en el apartado anterior, según se aumenta la temperatura de sulfuración la morfología pasa de una conformación de tipo abanico a otra en la que los hilos se separan y alargan cada vez más.

Como vemos en la tabla 3.2 y figura 3.11 los parámetros de red no siguen una tendencia clara con la temperatura de sulfuración.

$T^{\circ}\text{C}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta(^{\circ})$	$V_{\text{celda}}(\text{\AA}^3)$	$D_{012}(\text{nm})$	S/Ti
Tabulado	4.973	3.433	8.714	97.74	147.41	--	--
450	4.95 ± 0.01	3.40 ± 0.01	8.74 ± 0.01	95.31	146.1 ± 0.1	69.5 ± 0.1	2.9 ± 0.1
500	4.96 ± 0.01	3.40 ± 0.01	8.81 ± 0.01	95.33	148.1 ± 0.1	83.2 ± 0.1	3.0 ± 0.1
550	4.93 ± 0.01	3.39 ± 0.01	8.72 ± 0.01	95.27	145.4 ± 0.1	99.2 ± 0.1	3.1 ± 0.1

Tabla 3.2. Parámetros de red y volumen de la celda unidad del TiS_3 a las diferentes temperaturas de sulfuración.

Sin embargo, es evidente por comparación con los valores tabulados (figura 3.12 líneas discontinuas) que a y b están contraídos mientras que la dirección c está claramente expandida, por lo que la red está ligeramente distorsionada. Por este motivo el volumen de red tabulado coincide con la media de los volúmenes de las películas obtenidos. El valor del ángulo β es también menor que el valor tabulado.

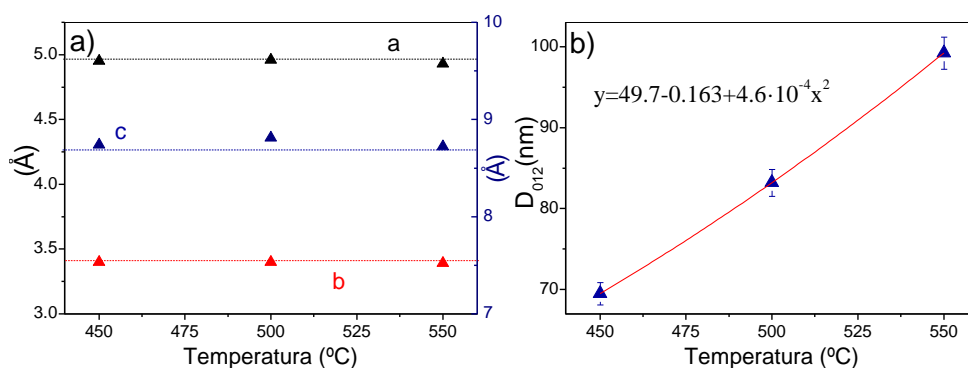


Figura 3.11. a) Parámetros de red del TiS_3 sulfurado a las diferentes temperaturas comparados con los valores tabulados (líneas discontinuas). b) Tamaño de cristal de TiS_3 a diferentes temperaturas de sulfuración.

El tamaño de cristal obtenido a partir de la anchura de pico a media altura en la orientación (012) que presenta el pico más intenso, crece con la temperatura de sulfuración alcanzando prácticamente los 100nm a 550°C. Estructuralmente hablando se demuestra que el crecimiento del material es satisfactorio para todas las temperaturas.

Para el estudio de la composición por *EDX* se ha utilizado un haz de energía incidente de 10keV . El análisis de las muestras crecidas a diferentes temperaturas, se ha realizado sistemáticamente en tres zonas diferentes y se hace la media de los valores obtenidos. En el estudio de la composición del TiS_3 mediante *EDX*, la elección de la energía del haz incidente debe tener en cuenta tres factores. En primer lugar, hay que tener en cuenta los elementos que forman la película y la línea de emisión con la que se va a cuantificar cada uno de ellos. En segundo lugar la maximización de la relación entre la señal proveniente de la propia película y la del sustrato. Por último, la minimización de la señal de las capas más superficiales (debido a posibles contaminaciones u oxidaciones).

Los resultados se muestran en la tabla 3.2 y como puede verse, los valores demuestran una estequiometría $S/\text{Ti} \approx 3$, siendo ligeramente menor en las muestras sulfuradas a más baja temperatura, pero dentro del error experimental, por lo que podría considerarse que no hay variación. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por *DRX*.

3.2.2. Estudio de la morfología de las muestras sulfuradas sobre discos de titanio

Con el propósito de conocer a fondo la morfología del material se han utilizado dos tipos de microscopios electrónicos. En primer lugar, vemos en la Figura 3.12 las imágenes tomadas utilizando el microscopio electrónico de barrido (*SEM*). En las tres temperaturas se observa, como esperábamos, un crecimiento en nanocintas cuyo tamaño se va estrechando y alargando a medida que aumenta la temperatura de sulfuración. En este caso las muestras parecen más pobladas que en películas delgadas ya al tener una fuente de titanio inagotable crece una densidad de nanocintas mayor. Además puede verse como a medida que se aumenta la temperatura, los hilos son cada vez más finos y desaparecen esas composiciones con forma de abanico (véase figura 3.12a a $100\mu\text{m}$).

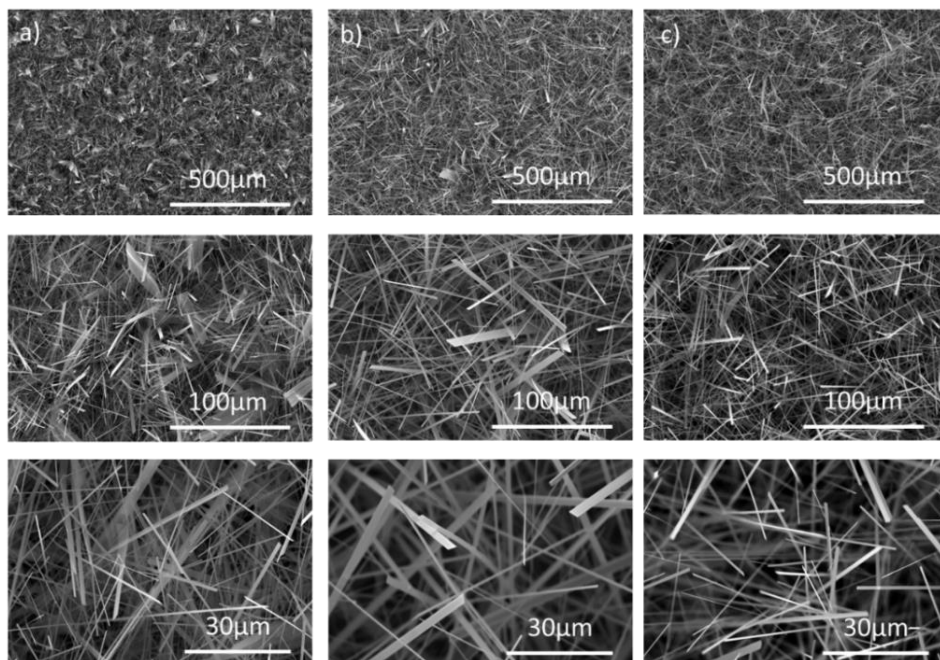


Figura 3.12. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las diferentes muestras crecidas a 450(a), 500(b) y 550°C(c) a diferentes aumentos.

Mediante el microscopio de emisión de campo (FEG) vemos que las cintas poseen unos espesores nanométricos y longitudes de hasta varias micras (figura 3.13). Esta morfología le confiere superficie específica muy alta lo cual es una característica muy atractiva para aplicaciones fotocatalíticas.

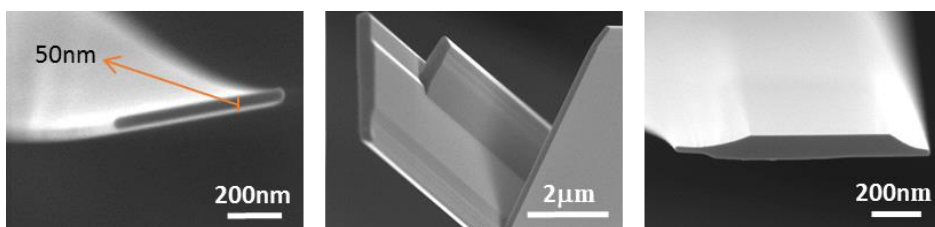


Figura 3.13. Imágenes de Microscopía Electrónica de Emisión de Campo de las muestras de TiS_3 sulfuradas a 500°C.

3.2.3. Determinación del área específica mediante BET

Para la realización de estas pruebas se han cortado los discos de titanio en 4 trozos, ya que de otra manera la muestra no se puede introducir en el capilar de medida. Después se han sulfurado de la misma manera que los discos completos.

Los resultados obtenidos de esta medida a priori son muy bajos, ya que nos dan la relación *área/masa* total, en la cual debemos tener en cuenta la masa del sustrato del material, que corresponde al 95% del total, por ello se corrige y se da un nuevo valor en función de la masa real del material, que es un 5% del total. Se ha logrado sintetizar TiS_3 a dos temperaturas: 450 y 500°C, siendo a 550°C imposible obtener muestras suficientemente pobladas de hilos como para medirlas.

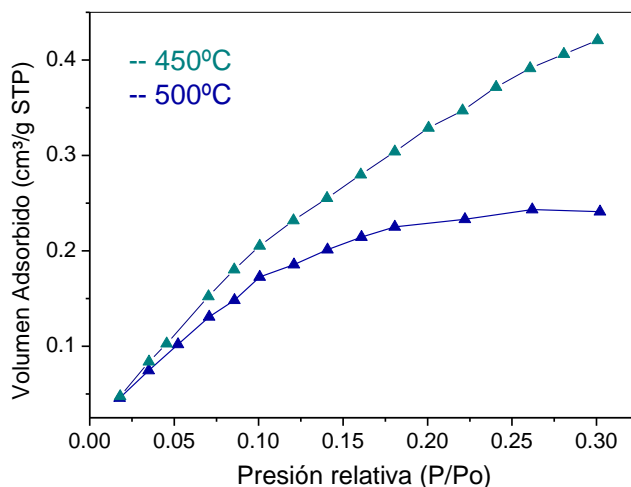


Figura 3.14. Volumen de Nitrógeno adsorbido en función de la presión relativa para las diferentes muestras sulfuradas a 450 y 500°C.

En la figura 3.14 se pueden observar los resultados de adsorción de nitrógeno obtenidos con las muestras, resultando ligeramente mayor aquella que ha sido sulfurada a 450°C. Sin embargo, la diferencia es tan pequeña que se encuentra dentro del rango del error experimental (~10%).

El área relativa (*BET*) que presentan las muestras es de $68 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ para el TiS_3 sulfurado a 450°C y de $47 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ para aquel sulfurado a 500°C . La diferencia entre ambos es pequeña y puede atribuirse al error experimental. Estos resultados son altos comparados con el área que se toma como referencia para una superficie lisa ($1 \text{ m}^2/\text{g}$)³⁵⁻³⁷ así como resultan pequeños comparados con materiales tipo Zeolita ($\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$)³⁸ que además de tener un alta área presentan porosidad.

Sin embargo, en el caso que nos ocupa, una alta porosidad sería perjudicial para nuestro sistema, ya que en fotocátalisis es necesario que la mayor parte de superficie esté expuesta a la luz para poder llevar a cabo la reacción.

3.3. Espectroscopia óptica. Calculo de la Energía de banda prohibida

La caracterización óptica del TiS_3 se ha llevado a cabo a partir de medidas de transmitancia y reflectancia de las muestras preparadas sobre sustratos de cuarzo. El coeficiente de absorción óptica (α) se ha obtenido a partir las medidas de transmitancia y reflectancia usando de las expresiones desarrolladas en el capítulo anterior.

Con el objetivo de conocer la naturaleza de las transiciones responsables de la absorción óptica se han ajustado los datos de α en función de la energía del fotón, $h\nu$ mediante la ecuación 3.3³⁹

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = B(h\nu - E_0) \quad 3.3$$

donde E_0 es la energía de la transición (E_G para transiciones directas y $E_G \pm E_F$ para transiciones indirectas, siendo E_F la energía del fonón asociado), y n depende del tipo de transición, siendo $n = 1/2, 1/3$ para transiciones indirectas permitida y

prohibida respectivamente, y $n = 2, \frac{2}{3}$ para transiciones directas permitida y prohibida, respectivamente.

Se ha medido a temperatura ambiente la transmitancia y la reflectancia de película, en el rango de 300 a 2.200nm. En la Figura 3.15a se muestran los espectros de R y T que corresponden a una película de titanio sulfurada durante 1 hora a 550°C. A partir de estos resultados, el coeficiente de absorción óptica (α) se determinó usando la siguiente ecuación:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad 3.4$$

donde, d es el espesor de la película, T y R son la transmitancia y la reflectancia, respectivamente, ambas corregidas por las características del sustrato. El coeficiente de absorción se ha calculado y se incluye en la Figura 3.15a, como función de la longitud de onda.

La figura 3.15b muestra la dependencia del coeficiente de absorción óptica (α) con la energía del fotón ($h\nu$) utilizando los datos de los espectros de R y T de las diferentes películas crecidas a 550°C durante distintos tiempos de sulfuración y normalizando el valor de la coeficiente de absorción a 2.5 eV para una mejor comparación de las curvas.

Como puede verse, todas las curvas son muy similares, excepto la correspondiente a la película sulfurada durante 5 horas, probablemente debido a la presencia de TiS_2 detectado por XRD .

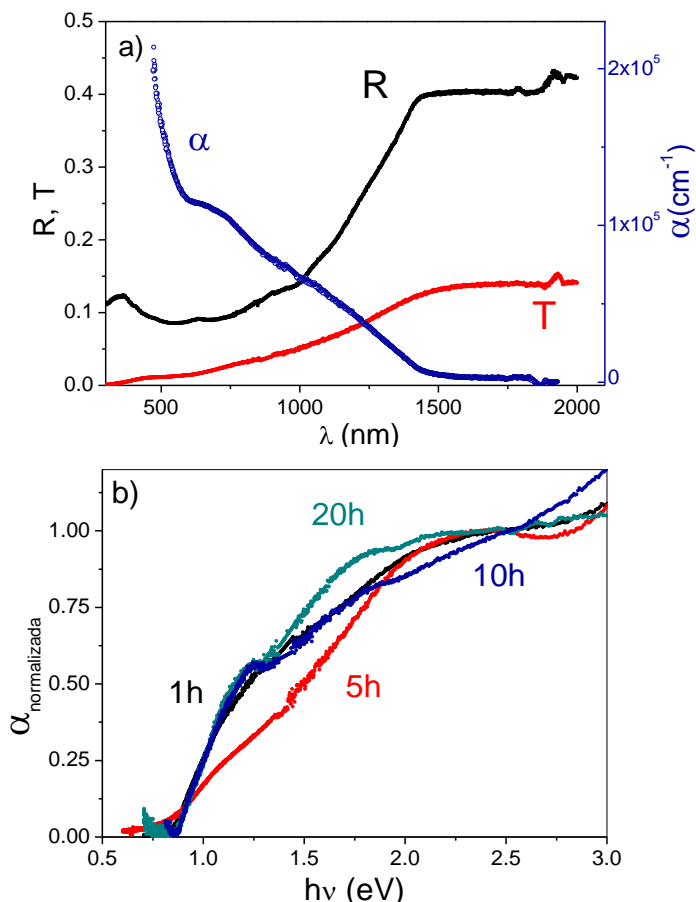


Figura 3.15. a) Espectros de transmitancia, reflectancia y coeficiente de absorción obtenidos de una lámina delgada de TiS_3 a $550^\circ C$ durante 1 hora. b) Coeficientes de absorción normalizados de láminas delgadas de TiS_3 sulfuradas durante distintos tiempos.

Es posible obtener información de la energía de banda prohibida y el tipo de transición a través de los valores del coeficiente de absorción óptica, los cuales podrían estimarse mediante el ajuste lineal $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, para una transición permitidas directas (gráfica de Tauc⁴⁰).

En la figura 3.17 se representan estos ajustes para las muestras de TiS_3 sulfuradas $550^\circ C$ durante diferentes tiempos.

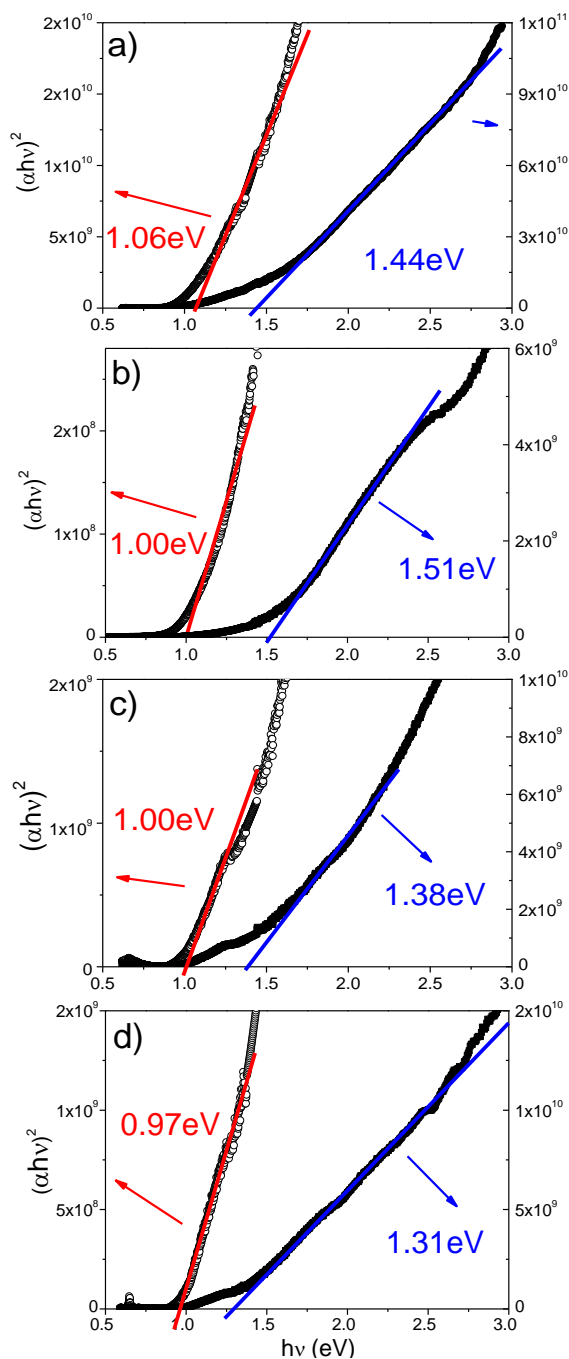


Figura 3.16. Las representaciones de Tauc de los coeficientes de absorción los ajustes lineales de diferentes muestras sulfuradas a diferentes tiempos: a) 1 hora, b) 5 horas, c) 10 horas y d) 20 horas. Al final de la línea de ajuste se indica el valor de la energía de banda prohibida.

El mejor de los ajustes lineal de $Tauc$ corresponde a $n = 2$ y los resultados se muestran en la Fig 3.17. Como puede verse aparecen dos zonas con posibles ajustes lineales en diferentes rangos de energía de los fotones, correspondientes a dos transiciones directas. Al primero de ellos lo llamaremos E_{g1} , por presentarse en un rango de energías más bajas ($1.0 - 1.3 eV$) y al segundo E_{g2} , a energías en el intervalo de ($1.3 < h\nu < 1.5 eV$) aproximadamente, dependiendo de la película.

Los valores de E_{g1} y E_{g2} se muestran en la figura 3.17 en función del tiempo de sulfuración. Se puede observar que E_{g1} muestra valores cercanos a $1.0 eV$, resultado que concuerda con los datos publicados por *Grimmeis et al* ($0.95 eV$)², obtenidos a partir de medidas ópticas con cristales de TiS_3 , y E_{g2} presenta valores superiores a $1.4 \pm 0.1 eV$. Tanto E_{g1} como E_{g2} muestran una tendencia decreciente con el tiempo sulfuración, teniendo E_{g2} la mayor pendiente. En la parte izquierda de esta figura aparecen los datos obtenidos para tres tipos de muestra en volumen: polvo depositado sobre cuarzo, pieza compacta aplastada y adelgazada hasta un espesor del orden de micras y una pieza compacta gruesa (figura 3.18b).

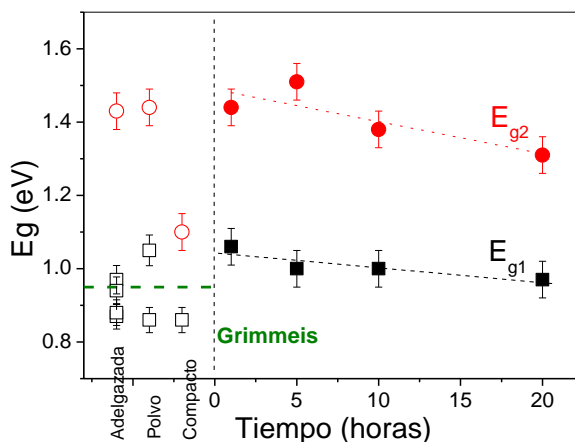


Figura 3.17. Dependencia de la energía de banda prohibida del TiS_3 con el tiempo de sulfuración.

Como puede verse los valores de E_{g1} obtenidos en las muestras de polvo sobre cuarzo y en la aplastada son más dispersas pero se encuentran siempre dentro del

valor publicado por *Grimmeis*. Los valores de E_{g2} para estas muestras son del orden del valor máximo obtenido en la película delgada a tiempos cortos.

Para determinar las propiedades ópticas de la muestra de TiS_3 en volumen se midieron los espectros de reflectancia difusa. Para ello se utilizó una muestra como la que vemos en la figura 3.18b que se obtuvo por sulfuración de polvo de titanio durante 15 días a $500^\circ C$.

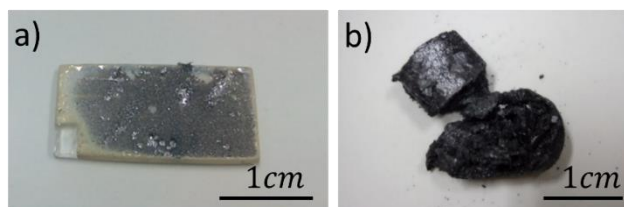


Figura 3.18. a) Lámina delgada de TiS_3 sulfurada a $550^\circ C$ durante 1 hora. b) TiS_3 crecido en volumen a $500^\circ C$ durante 15 días.

A partir de estos espectros de reflectancia, se aplica la aproximación de la función *Kubelka-Munk* $F(R)$, definida por la Ecuación 3.5, que se utiliza como una aproximación del coeficiente de absorción óptica para muestras en polvo⁴¹:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad 3.5$$

donde R es la reflectancia difusa. Esta función se puede utilizar para obtener una gráfica de $Tauc$ $(F(R) \cdot hv)^n$ vs. hv y determinar el valor de la energía de banda prohibida en un material semiconductor en polvo. En la figura 3.19a se pueden ver los espectros de reflectancia difusa de la muestra en volumen de TiS_3 y la función $F(R)$. La figura 3.19b muestra $F(R)$ vs. la energía de los fotones en un intervalo más corto de energías que el la de la figura 3.19a. En ella se han incluido varios puntos obtenidos a partir de la curva de absorción publicados por *Grimmeis*² con el fin de comparar ambos resultados procedentes de TiS_3 en volumen. Como puede verse las curvas son similares mostrando un borde de absorción cercano a $1.0 eV$.

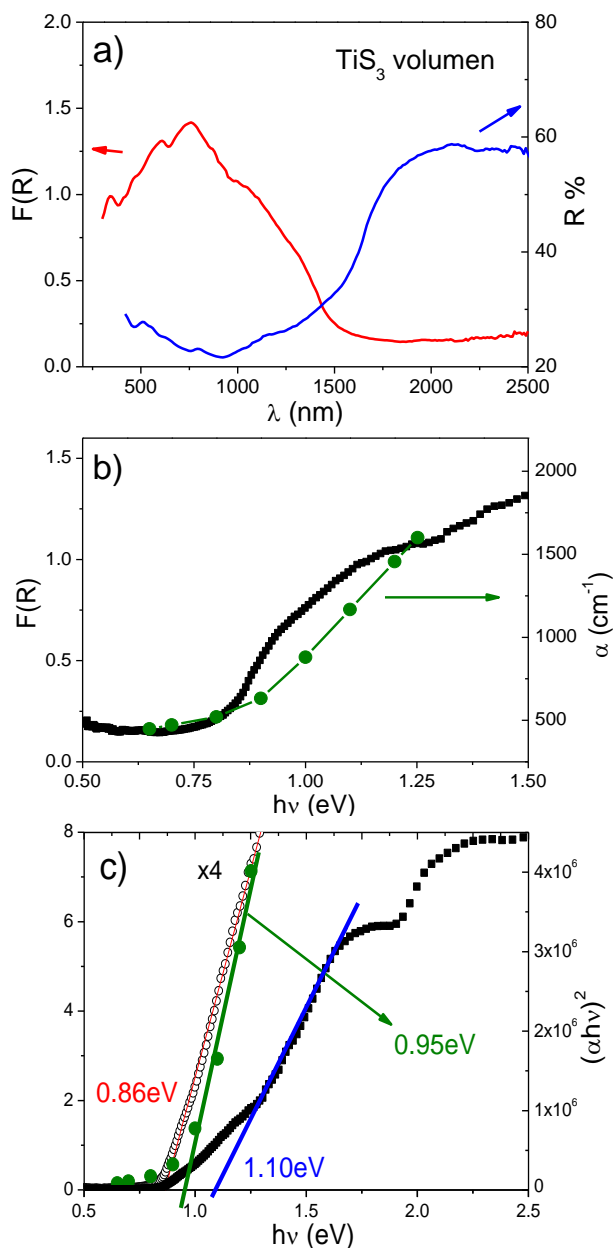


Figura 3.19. (a) Espectros de reflectancia difusa de TiS_3 en volumen al lado de la función Kubelka-Munk $F(R)$ obtenida a partir de la Ec. (3.6). (b) $F(R)$ vs. Energía del fotón de la muestra de TiS_3 en volumen. Los valores del coeficiente de absorción de la Ref.² se incluyen en verde para poder comparar. (c) Grafico de Tauc de $F(R)$ para las transiciones directas de TiS_3 en volumen. El ajuste lineal sugiere dos valores de la energía de banda prohibida. También se incluye el diagrama de Tauc del coeficiente de absorción de la Ref.² en verde con su correspondiente energía de banda prohibida.

Por último, se ha representado otro ajuste de $Tauc$ para la transición directa, de $F(R)$ y el coeficiente de absorción (Figura 3.20c). Del ajuste lineal de los resultados de $F(R)$ observamos claramente dos transiciones directas con energías muy similares (0,87 y 1,1 eV), mientras que el ajuste lineal de los datos de la referencia² da sólo una transición con una energía de 0,95 eV.

El valor de E_{g1} obtenido a partir de la función $F(R)$ es similar al obtenido en volumen en algunas de las muestras, coincidente con el publicado por *Brattas*⁸ a partir de medidas de reflectancia difusa por extrapolación (0.83eV). Sin embargo, el valor de E_{g2} obtenido por $F(R)$ es bastante más bajo que el obtenido a partir del coeficiente de absorción. No se ha podido distinguir si la causa es el método de medida o el tipo de muestra.

Podemos concluir que se observan claramente dos transiciones directas con energías de banda prohibida de valores $E_{g1} = 1.0 \pm 0.1eV$ y $E_{g2} = 1.4 \pm 0.1eV$ ¹¹ en láminas delgadas de TiS_3 . Sin embargo, la más alta de las transiciones no es detectada en muestras en volumen por medio de $F(R)$.

La existencia de una transición directa entre las bandas de valencia y de conducción con una energía de banda prohibida, E_{g1} , se ha confirmado recientemente por cálculos teóricos de la estructura de bandas realizadas en una colaboración de nuestro grupo¹⁵ que concluyen que existe dicha transición de 0.8eV en el punto Γ de la zona de *Brillouin*, que no se ve afectada por la presencia de vacantes de azufre. Además no se observa variación entre la estructura de bandas en volumen y en una monocapa.

Por otra parte, E_{g2} podría estar relacionado con las transiciones desde $p(S)$ y $P(S - S)$ a $dz2(Ti)$ propuestas por *Khumalo* y *Hughes*⁴² en su modelo de la estructura de bandas del TiS_3 , que se estimó en menos de 2eV.

Por último, la influencia de la morfología de la película en particular no debe ser despreciada cuando se comparan medidas en película delgada y en volumen puesto que las películas están formadas básicamente por cintas de TiS_3 de dimensiones nanométricas que podrían aumentar drásticamente la luz dispersada en comparación a aquellas en volumen.

Una vez obtenido el coeficiente de absorción es posible determinar la longitud de penetración de la luz en la muestra. Para ello se utiliza la siguiente ecuación:

$$L_p = 1/\alpha \quad 3.6$$

donde L_p es la longitud de penetración, y α es el coeficiente de absorción. En la figura 3.20 vemos esta longitud de penetración en función de la longitud de onda.

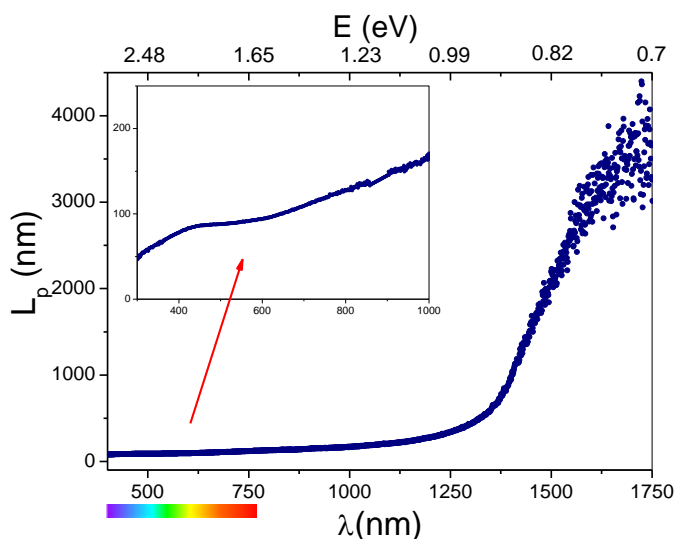


Figura 3.20. Longitud de penetración de la luz en el TiS_3 en función de la longitud de onda de la radiación de iluminación.

En el caso del TiS_3 no ha sido posible medir el espesor de la muestra mediante perfilometría o *AFM* debido a su morfología.

Utilizaremos como espesor una media de las longitudes de los hilos formados, esto es $\sim 1 - 5$ micras. Dado que la distribución de los hilos en la muestra es de tipo “césped”, la luz podrá incidir desde el extremo más lejano al sustrato de titanio, hasta el centro del hilo o el origen del mismo. Dado que tenemos unas longitudes de penetración que van desde los $100nm$ (espectro visible) hasta las $4micras$ podríamos pensar que la longitud de la penetración es adecuada para que se produzca la absorción de la luz por el semiconductor.

3.4. Caracterización de las propiedades electroquímicas

En una celda electroquímica en la que uno de los electrodos es un material semiconductor hay 3 medios de propiedades eléctricas muy distintas: el propio electrodo semiconductor, el contraelectrodo metálico y el electrolito. Como puede verse en la tabla 3.3 no solo difieren en el valor de la conductividad o densidad de portadores, sino también en la naturaleza de estos portadores.

	Conductividad (Ωcm) ⁻¹	Densidad de Portadores n/p	Tipo de portador de carga
Semiconductor	$10^{-2} - 10^2$	$10^{15} - 10^{19}$	Huecos y electrones
Electrolito	$10^3 - 10^4$	$10^{20} - 10^{21}$	Iones (+) y (-)
Metal	$10^6 - 10^8$	10^{23}	Electrones

Tabla 3.3. Diferencias entre el tipo de conductividad, la densidad de portadores y los portadores de carga entre semiconductores, metales y electrolitos.

En el caso del electrolito cuyos portadores son iones, el tamaño es muy superior al de los electrones y huecos de los semiconductores y metales. Su movimiento por lo tanto, es también muy diferente. Estas diferencias hacen que la caracterización electroquímica de un metal o un semiconductor sea distinta. Para la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica se han utilizado siempre muestras de TiS_3 sulfuradas a $500^\circ C$.

3.4.1. Determinación del potencial en reposo y respuesta a la luz en circuito abierto. Fotopotencial

Las medidas que aquí se presentan se han realizado en una configuración de celda de tres electrodos. Se ha hecho de esta manera porque la introducción de un electrodo de referencia en el sistema aporta una estabilidad y seguridad en las medidas inexistente en configuración de 2 electrodos^{43,44}. Esta estabilidad hace posible el estudio de los procesos electroquímicos cuando polarizamos la celda. En el caso de no introducir un tercer electrodo, no se podría mantener estable el potencial de polarización. Es muy importante analizar los resultados después de manera adecuada, ya que a la hora de calcular eficiencias y rendimientos hay que tener en cuenta con qué tipo de sistema se trabaja. Se ha elegido trabajar a *pH* básico porque se trata de un medio más estable y menos agresivo con el material^{45,46} hecho que además se ha comprobado experimentalmente en el laboratorio mediante pruebas preliminares.

Al poner en contacto el material semiconductor con el electrolito, los niveles de *Fermi* tienden a igualarse en el equilibrio^{44,47,48}, tal y como vemos en la figura 3.21. La formación de la unión semiconductor-electrolito determina la mayoría de los procesos que tiene lugar en las reacciones fotoelectroquímicas. Considerando que tenemos un semiconductor de tipo *n*, se parte de la situación en que el nivel de *Fermi* del semiconductor se encuentra a un nivel energético superior que el correspondiente potencial electroquímico del sistema *redox* del electrolito, el cual a su vez se encuentra comprendido dentro del intervalo de energías de banda prohibida del semiconductor (figura 3.21).

La especie que se ha utilizado como agente de sacrificio es el Na_2SO_3 . El potencial de oxidación del par SO_3^{-2}/SO_4^{-2} es $V = +0.936V$ a $pH = 7$ ⁴⁹. Al utilizar una disolución $0.5M$ de Na_2SO_3 tendremos un electrolito ligeramente básico. Se ha medido el *pH* y se ha determinado en $pH = 9.5$. Se ha recalculado el valor del

potencial de oxidación del SO_3^{2-} teniendo en cuenta el pH y la concentración de las especies mediante la ecuación de *Nerst* ⁴³:

$$E_{real} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[O]}{[R]} \right) \quad 3.7$$

donde E^0 es el potencial estándar en V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (*NHE*), R la constante de los gases ($8.31 J mol^{-1} K^{-1}$), T la temperatura del proceso, que en este caso, es ambiente ($273.15K$), n es el número de electrones que participa de la reacción y F es la constante de Faraday ($96500C/mol$). El término $[O]$ se refiere a las especies oxidantes y $[R]$ a las especies reductoras. Se obtiene un valor de $V_{redox} = +0.773V$ a $pH = 9.5$.

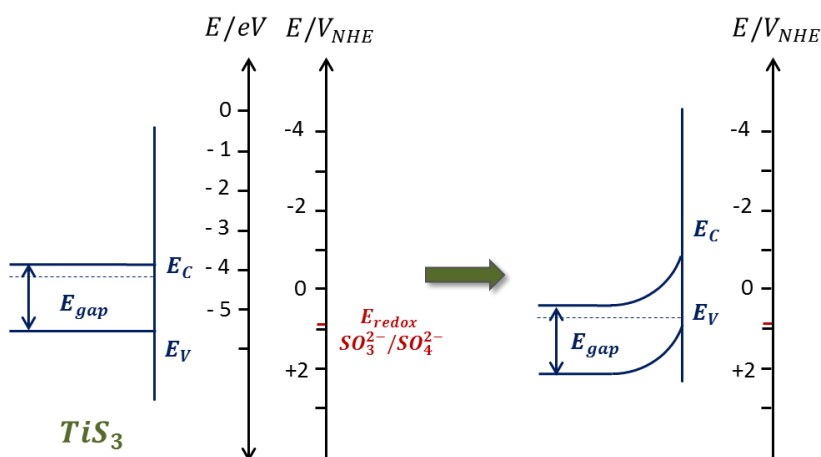


Figura 3.21. Diagrama de niveles energéticos del TiS_3 con respecto al electrodo normal de hidrógeno. (Energía de banda prohibida y posición de las bandas de energía del TiS_3 determinada más adelante mediante EIS)

Para determinar el potencial en reposo (V_{rep}) se monta la celda tal y como se ha visto en la parte experimental y se mide el voltaje en circuito abierto hasta alcanzar la estabilidad. Este proceso dura una media de 2 – 3 horas. Al medirse en configuración de 3 electrodos se medirá por lo tanto la diferencia de potencial entre

el electrodo de trabajo (*WE*) y el electrodo de referencia (*RE*), que durante todas las medidas será un electrodo *Ag/AgCl*.

El valor de (V_{rep}) obtenido servirá como parámetro de referencia para asegurar la estabilidad del sistema que es un factor clave para la obtención de resultados reproducibles. El valor del potencial de reposo obtenido es reproducible para todas las muestras de TiS_3 que se han medido siendo el valor medio $V_{rep} = 0.27V \pm 0.05 V$ vs. *Ag/AgCl*. En la figura 3.22 vemos un ejemplo de medida del potencial de reposo para una de las muestras de TiS_3 obtenida por sulfuración a $500^\circ C$. Como puede verse, el potencial de estabilización tiene una tendencia exponencial que sigue la ecuación presentada en el interior de la figura.

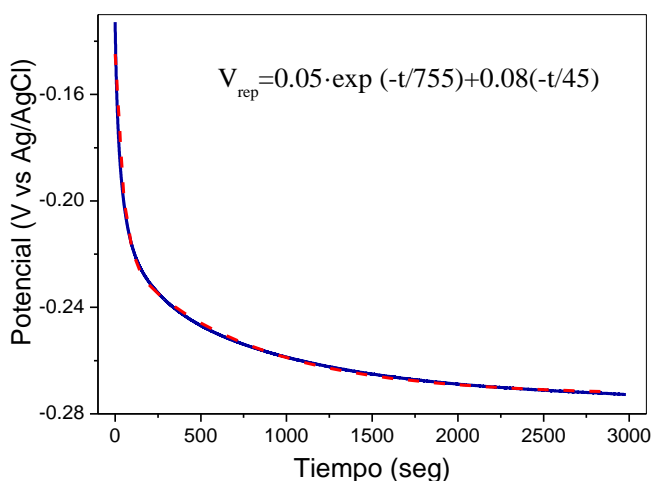


Figura 3.22. Medida del potencial en reposo al poner en contacto un electrodo de TiS_3 con el electrolito.

Una vez estabilizada la muestra, se ha medido su respuesta en potencial frente a diferentes intensidades luminosas manteniendo la condición de circuito abierto. De esta manera conoceremos el llamado fotopotencial o fotovoltaje (a $pH = 9.5$ y T^a ambiente). Como fuente de iluminación se ha utilizado la lámpara halógena de tungsteno que ha sido previamente calibrada.

En la figura 3.23 vemos los fotopotenciales del TiS_3 bajo diferentes potencias de la lámpara. Vemos un comportamiento creciente del valor del fotopotencial con la intensidad de iluminación de la lámpara. Esta tendencia creciente se puede ver en la figura 3.25 donde se observa una relación lineal de $V_{ph,st}$ con la potencia de la lámpara con la que se ilumina.

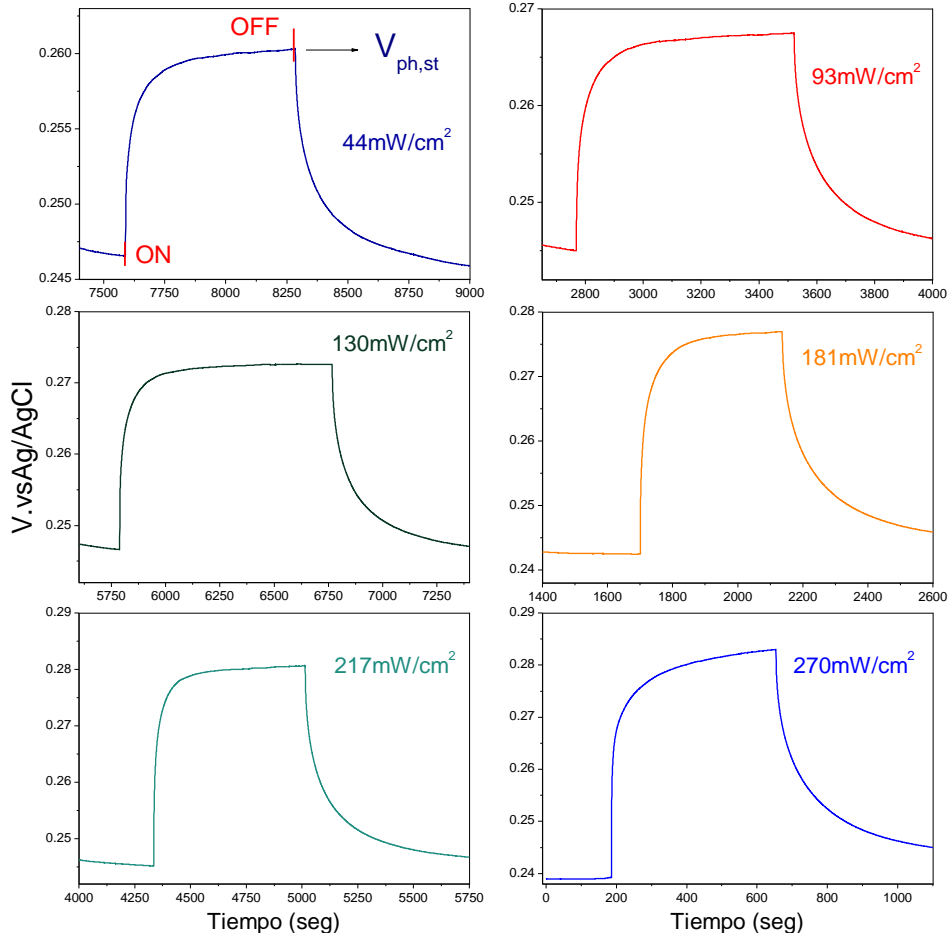


Figura 3.24. Fotopotenciales del TiS_3 medidos en circuito abierto a diferentes intensidades de iluminación.

La dependencia temporal del fotopotencial puede ajustarse a la ecuación⁵⁰:

$$V_{ph}(t) = V_{ph,st} \left(1 - e^{-t_{ON}/\tau} \right) \quad 3.8$$

donde τ es el tiempo de vida de los portadores minoritarios (h^+) generados por la iluminación. Esta dependencia está relacionada con la existencia de estados que actúan de trampas donde los h^+ pueden permanecer atrapados durante largos tiempos. La figura 3.24 muestra los ajustes lineales $\ln(V_{ph,st} - V_{ph}(t))$ vs t de donde se obtienen los tiempos de vida media τ .

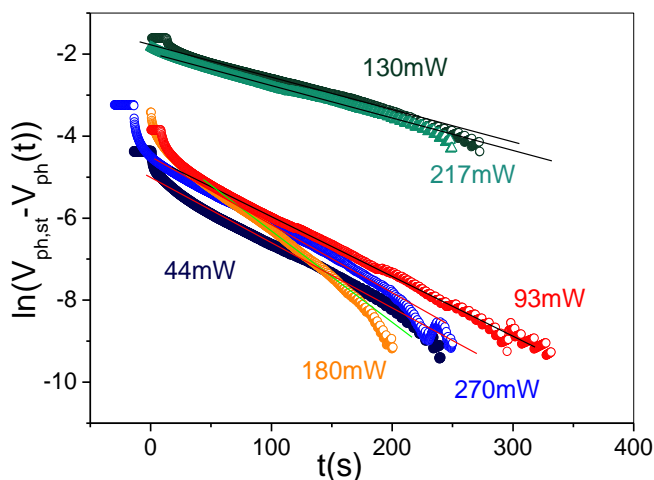


Figura 3.24. Ajustes de los fotopotenciales del TiS_3 para el cálculo de los tiempos de vida media.

Como puede observarse en la tabla 3.4, los valores de τ no siguen una tendencia fija con la intensidad de iluminación, sino que se encuentran en torno un valor medio de $\sim 80 \pm 20$ s.

Potencia lámpara (mW/cm ²)	τ (s)
44	67
93	69
130	121
180	47
217	127
270	64

Tabla 3.4. Tiempos de vida media del TiS_3 calculados mediante fotopotenciales a diferentes intensidades de iluminación.

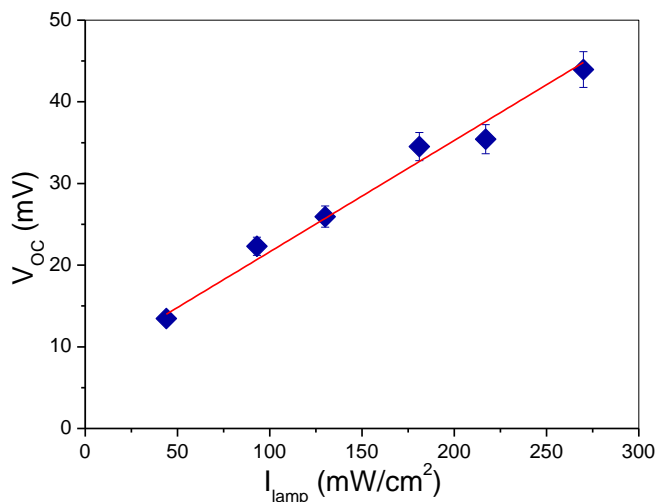


Figura 3.25. Fotopotenciales del TiS_3 a diferentes potencias de iluminación.

En la figura 3.25 se observa la dependencia lineal de la fotopropuesta en potencial en circuito abierto con la intensidad de la iluminación de la muestra.

3.4.2. Voltametría cíclica de barrido. Estabilidad del material

Las primeras medidas electroquímicas que se han realizado utilizando el TiS_3 como electrodo han sido varias voltametrías cíclicas de barrido con el objetivo de investigar la estabilidad del material frente a los diferentes potenciales de polarización que se van a imponer para realizar los diferentes experimentos electroquímicos.

Se han realizado cinco ciclos en condiciones de oscuridad desde -0.7 hasta $0.8V$ vs. Ag/AgCl a una velocidad de $0.20V/s$. En la figura 3.26 se muestra el resultado de los cinco ciclos donde se observa que no se produce ningún pico debido a procesos de oxidación o reducción en este rango de potenciales. Las flechas rojas nos ayudan a seguir la dirección de dichos ciclos. Observamos una disminución de la pendiente de la forma de la voltametría lo cual nos indica que la forma que presenta la voltametría podría ser debida a especies adheridas sobre la muestra que se van desprendiendo a medida que pasan los ciclos.

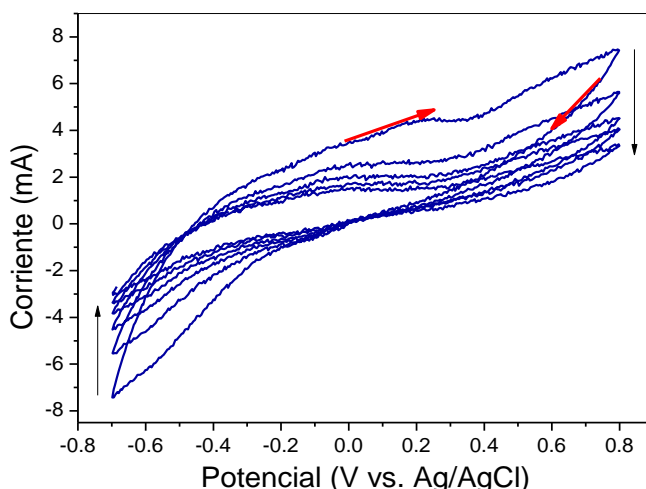


Figura 3.26. Voltametría cíclica de barrido en condiciones de oscuridad a 0.20V/s en el electrodo de TiS_3 sulfurado a 500°C.

A partir de la voltametría cíclica conocemos las densidades de corriente en oscuridad del material que en el primer ciclo (flechas rojas) son del orden de $\sim 8\text{mA}$ en el primer ciclo y baja (flechas negras) hasta valores de $\sim 3\text{mA}$.

3.4.3. Dependencia de la fotocorriente con el potencial de polarización

La respuesta en fotocorriente en función del potencial de polarización es una característica propia de cada interfase semiconductor/electrolito, y constituye lo que se denomina curva $I - V$. La intensidad de la fotocorriente puede obtenerse mediante un barrido de potencial (como en las voltametrías) o a un potencial de polarización determinado. En el primer caso, lo que medimos, es un valor de la fotocorriente instantánea, que proporciona información sobre la generación de portadores por iluminación. En el segundo caso, medimos lo que se denominan transitorios de fotocorrientes de los cuales podemos obtener la fotocorriente instantánea (o inicial) que llamamos $I_{ph,i}$ y la fotocorriente estacionaria, $I_{ph,e}$, que nos da información sobre la transferencia de carga de proceso principal (el que genera la fotocorriente).

3.4.3.1. Fotocorrientes instantáneas

En primer lugar vamos a exponer las fotocorrientes medidas realizando una voltametría lineal y utilizando un chopper con medidor de frecuencia (sistema que genera pulsos cuadrados de luz/oscuridad). El chopper se interpone entre la lámpara y la celda, generando pulsos de luz. Los resultados pueden verse en la figura 3.27a en la cual se aprecia un aumento gradual de la fotocorriente con el potencial hasta $0.6V$ vs. $Ag/AgCl$, a partir del cual se produce un cambio de pendiente. Este tipo de medidas son muy útiles para visualizar la dependencia de la fotocorriente con el potencial aplicado y la influencia del tipo de morfología de la muestra en ella.

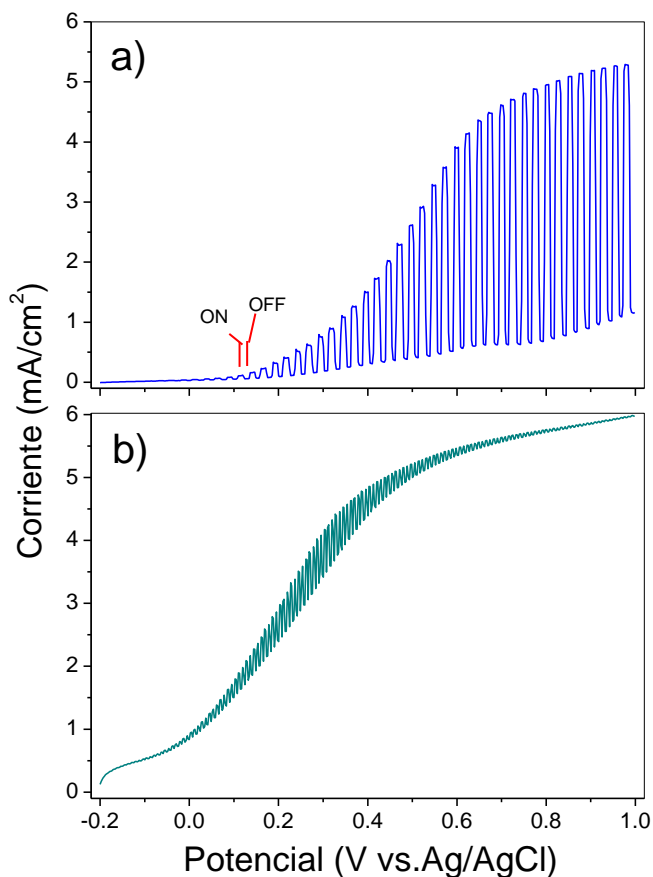


Figura 3.27. Voltametría lineal con luz pulsada a $0.20V/s$ en muestra de TiS_3 convencional (a) y aplastada (b) utilizando un chopper para estudiar la fotocorriente.

La nanomorfología es una particularidad a considerar en procesos catalíticos debido a que es capaz de ofrecer una alta área específica de exposición en pequeñas áreas geométricas⁵¹⁻⁵³. El TiS_3 como ya hemos en los anteriores apartados, presenta un alta área debido a su morfología de nano cintas que crecen directamente del sustrato de titanio. Parece evidente que el área tendrá un efecto notable en las propiedades fotoelectroquímicas del material, para comprobarlo se ha medido la fotorepuesta de una muestra convencional (Figura 3.27a) y una muestra en la que se han aplastado las nanocintas de TiS_3 (Figura 3.27b). Para aplastar los hilos se ha utilizado un trozo de cuarzo limpio. En la figura 3.28 se ve una fotografía de dos muestras de TiS_3 , una normal y otra aplastada.

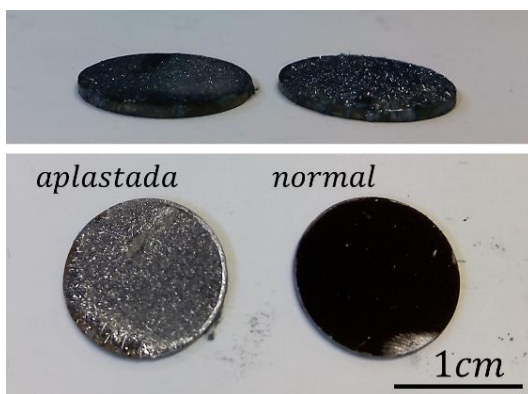


Figura 3.28. Imagen de muestras de TiS_3 normal y aplastada.

Como se puede observar, se produce una disminución drástica de la fotocorriente si se compara con la muestra sin aplastar. Además, se puede ver como en la muestra aplastada aumenta considerablemente la corriente en la oscuridad. Estos efectos pueden ser debidos a dos posibles causas. Puede ser que la alta fotocorriente inicial se deba a la orientación preferencial de los hilos y que la transferencia de carga tenga lugar porque la superficie expuesta coincida con la de mayor fotorepuesta. Podría ser además que la caída de fotocorriente en las muestras aplastadas sea debido a la disminución del área de exposición debida al aplastamiento pero mejora el contacto óhmico entre los hilos y el sustrato,

disminuyendo la resistencia. Parece que la segunda opción es la más razonable ya que se ha visto experimentalmente un comportamiento similar en muestras que se han sometido a diversos tipos de medidas, y cuyos hilos han comenzado a aglomerarse.

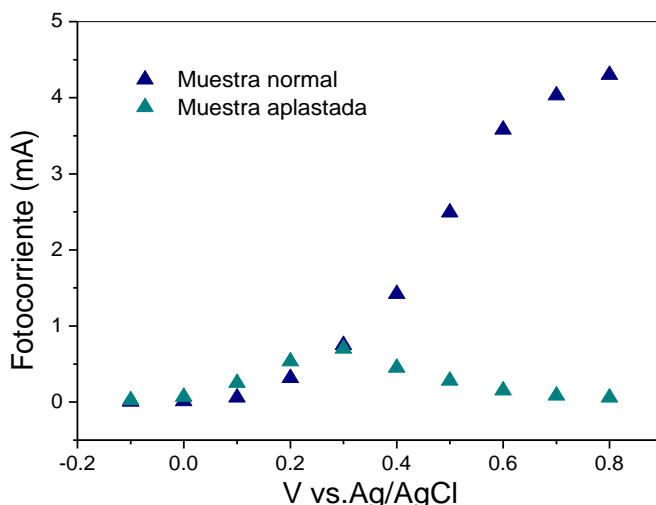


Figura 3.29. Fotocorriente extraída de la figura 3.27 de la muestra convencional y aplastada.

Los valores de fotocorriente máximos que se muestran en la figura 3.29 procedentes de las muestras mencionadas (convencional y aplastada), son del orden de $\sim 4\text{mA}$ para las muestras convencionales y de $\sim 0.5\text{mA}$ para aquellas aplastadas, presentándose a 0.8 y a 0.3V vs. Ag/AgCl respectivamente.

Estos valores son altos comparados con los presentados en trabajos recientes realizados con estructuras tridimensionales de nanohilos de TiO_2 ⁵⁴ que alcanzan valores de $\sim 1.5\text{mA}$ o los obtenidos con electrodos formados por CuRhO_2 , donde se observan valores de $(\sim 3\text{mA})$ ⁵⁵, y del orden de los obtenidos con materiales más complicados de sintetizar como hetero-estructuras de TiO_2 con puntos cuánticos de CdS/CdSe donde se alcanzan valores de $\sim 5\text{mA}$ ⁵⁶. Estos valores se compararán con aquellos obtenidos en voltametría lineal (figura 3.30) y a potencial constante (figuras 3.32 y 3.34).

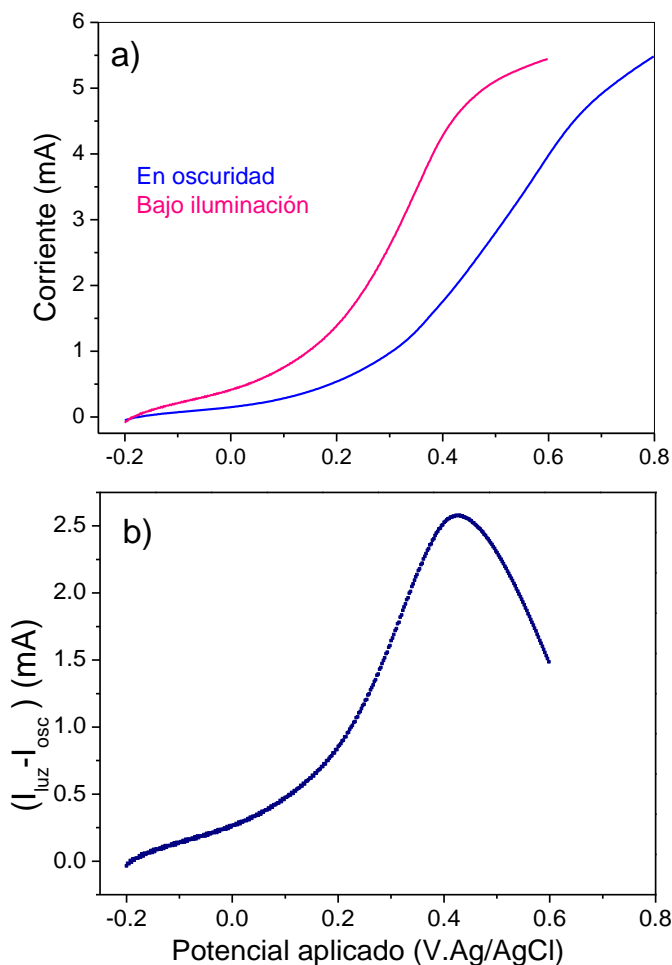


Figura 3.30. a) Voltametría lineal 0.20V/s en oscuridad y bajo iluminación del TiS_3 . b) Fotocorriente del TiS_3 obtenida de las voltametrías lineales en la parte a de esta figura.

En la figura 3.30a se muestra una voltametría lineal en condiciones de oscuridad y bajo iluminación (luz blanca, $270\text{mW}/\text{cm}^2$) de una muestra de TiS_3 . Como puede observarse, las corrientes con y sin luz suben a partir de -0.2V vs. Ag/AgCl y alcanzan valores del orden de mA . La dependencia de la fotocorriente con el potencial se presenta en la figura 3.30b, donde se observa un máximo de I_{ph} a 0.4V vs. Ag/AgCl coincidente con el observado con muestras sin aplastar de luz pulsada, (Figura 3.29) y en las medidas de fotocorriente estacionaria a potencial constante, las cuales se presentan a continuación.

3.4.3.2. Transitorios de fotocorriente del TiS_3

Para realizar estas medidas se ha colocado el electrodo de TiS_3 en la celda y se deja estabilizar mientras se hace pasar argón. Una vez estabilizada, la celda se polariza a los diferentes potenciales de estudio y se ilumina con un pulso de luz de algunos segundos. El resultado de estas medidas puede verse en la figura 3.31. Se ha establecido el potencial de inicio de fotocorriente como V_{onset} , cuyo valor en este caso es $V_{onset} = -0.2 V$ *vs. Ag/AgCl* ya que a potenciales menores no se ha obtenido respuesta de fotocorriente al iluminar la muestra.

A partir de este potencial, la fotocorriente crece con el potencial aplicado hasta alcanzar un valor de saturación, el cual está entre 0.3 y 0.4V *vs. Ag/AgCl*. El valor de la fotocorriente sirve para determinar el rango de potenciales donde la probabilidad de obtención del hidrógeno será mayor. La corriente realmente efectiva en el proceso de fotogeneración será la fotocorriente estacionaria, I_{phe} , por tanto, a la luz de los resultados, parece que los mejores potenciales de polarización serán aquellos entre 0.2 y 0.4V *vs. Ag/AgCl* en los que se alcanzan valores de $I_{phe} \sim 2.5mA$.

Según la forma de los transitorios, es posible conocer en términos aproximados si existe una alta recombinación en el proceso de transferencia de carga^{57,58}. La figura 3.32 muestra los valores de fotocorriente inicial o instantánea (I_{phi}) y estacionaria (I_{phe}) obtenidas a partir de los transitorios de la figura 3.31.

A potenciales negativos y hasta 0.3V *vs. Ag/AgCl* observamos transitorios muy definidos, donde la diferencia entre I_{phi} y I_{phe} es grande.

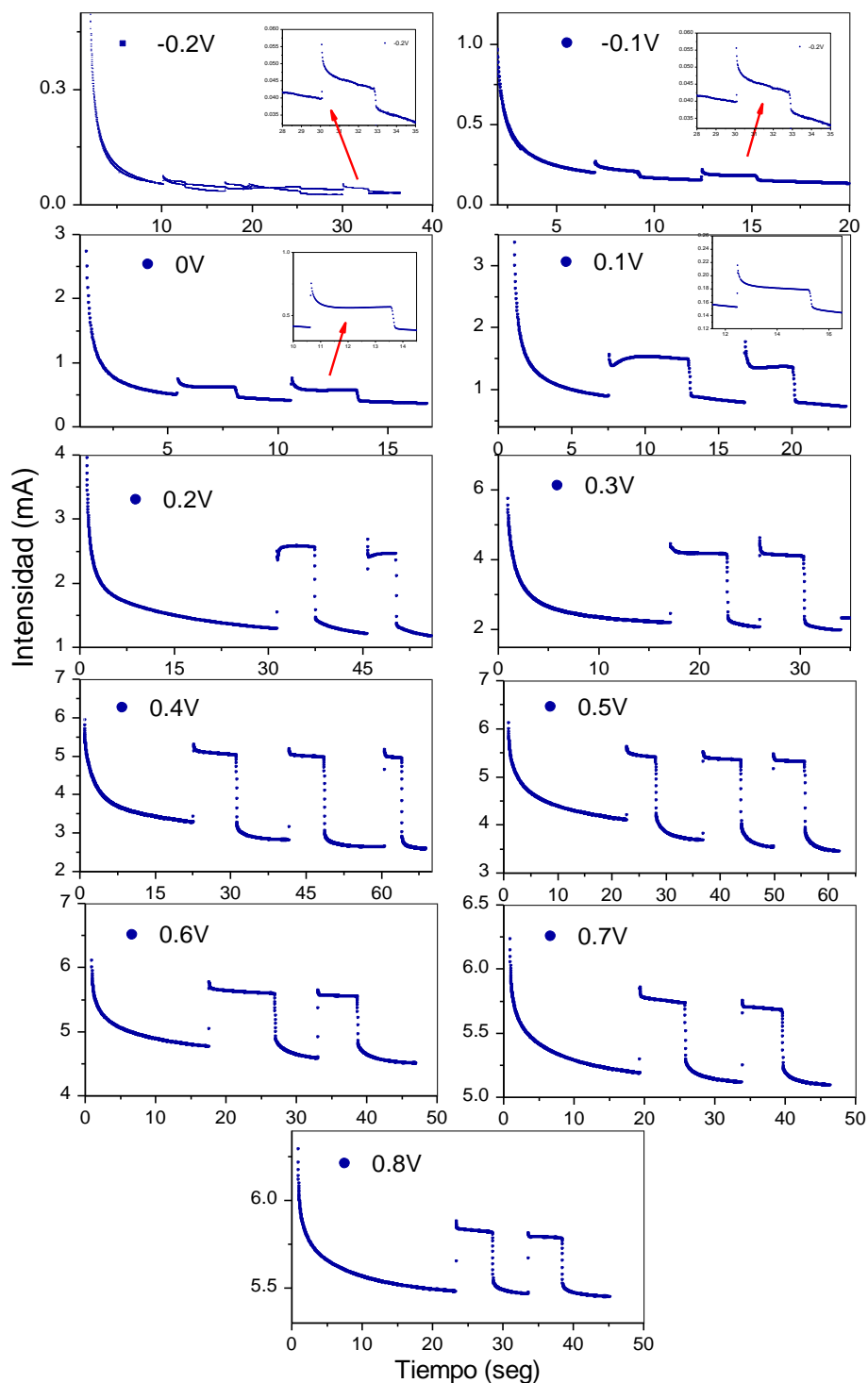


Figura 3.31. Transitorios de fotocorriente de TiS_3 a diferentes potenciales de polarización en NaSO_3 0.5M empezando a potenciales negativos.

Esto indica que podría existir un proceso de recombinación de los huecos fotogenerados en la banda de valencia debido al bajo valor del doblado de las bandas que pueden ser atrapados en estados superficiales intrínsecos y/o en especies fotogeneradas en la interfase semiconductor/electrolito y recombinarse con los electrones que caen de la banda de conducción a la banda de valencia del semiconductor. Otra alternativa podría ser la reacción de fotodescomposición del TiS_3 , pero no se ha detectado ninguna especie que pueda sugerir tal cosa.

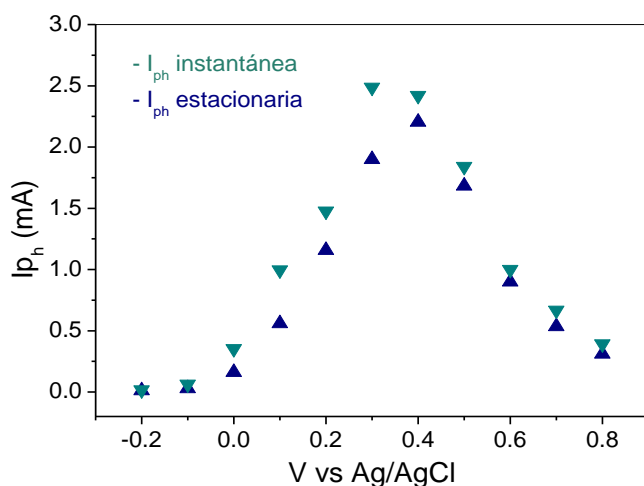


Figura 3.32. Fotocorrientes instantánea y estacionaria del TiS_3 a los diferentes potenciales de polarización barriendo de menor a mayor potencial.

En la figura 3.32 se observan fotocorrientes del orden de mA cuyo valor aumenta con el potencial de polarización hasta $0.4V$. vs. $Ag/AgCl$, a partir del cual, tanto la I_{phi} como la I_{phe} disminuyen, comportamiento que concuerda con el visto anteriormente por medidas de voltametrías lineares. Estos experimentos se han repetido para muestras de TiS_3 sintetizadas del mismo modo y se han obtenido resultados muy reproducibles con un rango de error de $\pm 0.25mA$.

Además, se ha repetido la medida variando la dirección de barrido de potencial. En la figura 3.33 se muestran los transitorios de fotocorriente a distintos potenciales de polarización comenzando por los valores de potencial más positivos.

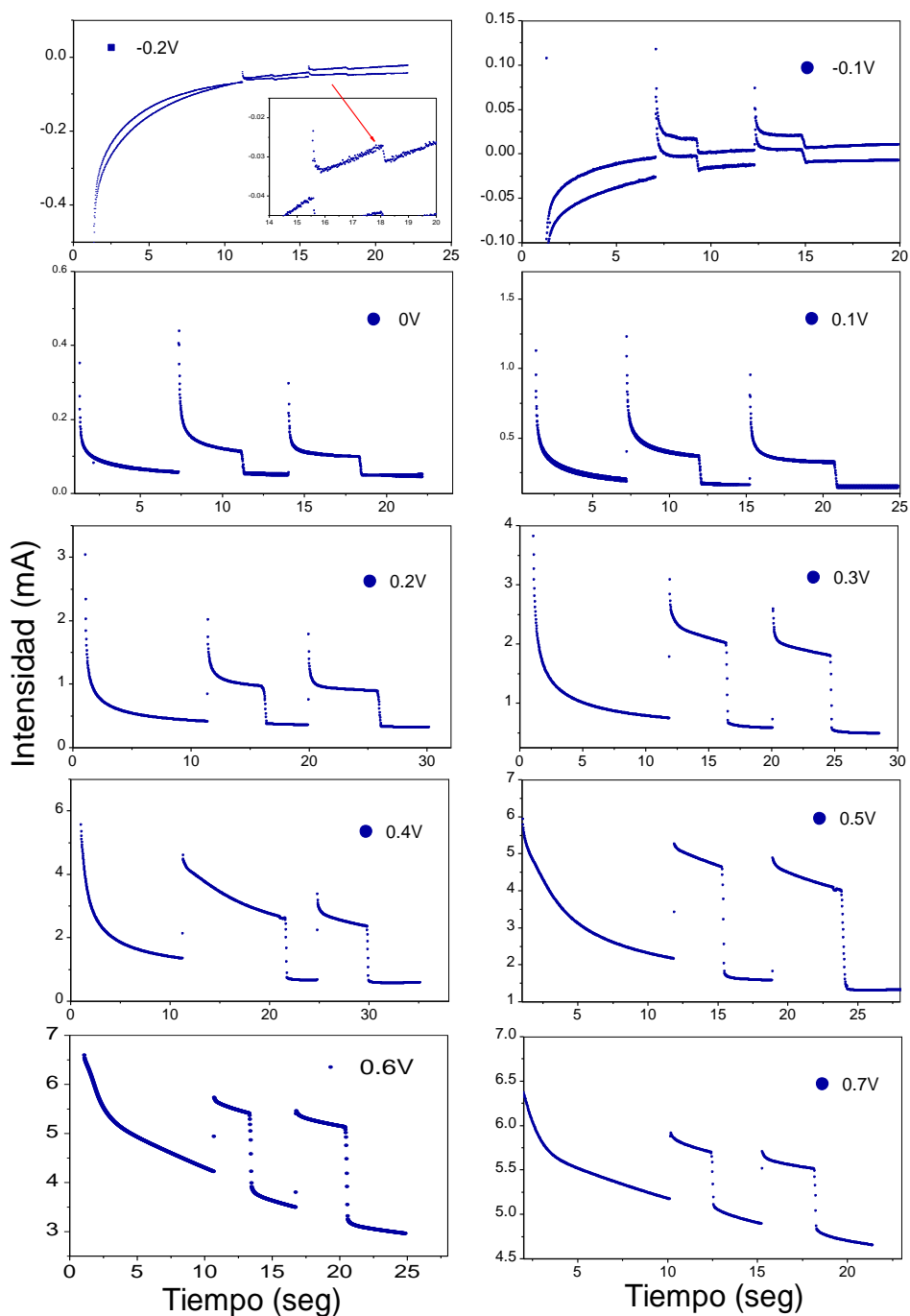


Figura 3.33. Transitorios de fotocorriente de TiS_3 a los diferentes potenciales de polarización en NaSO_3 0.5M empezando del mayor potencial y bajando hasta el menor.

Una vez más, se observa una caída de la fotocorriente I_{phi} a potenciales mayores de $0.4V. vs. Ag/AgCl$, aunque la caída de la estacionaria se presenta a potenciales $> 0.5V. vs. Ag/AgCl$.

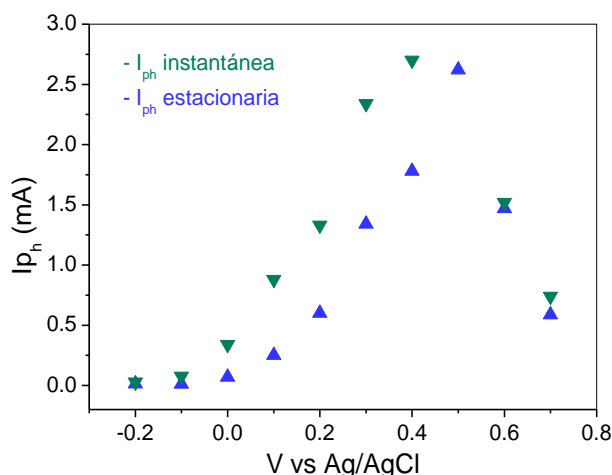


Figura 3.34. Fotocorrientes instantánea y estacionaria del TiS_3 a los diferentes potenciales de polarización barriendo de mayor a menor potencial.

La figura 3.35 muestra la relación I_{phi}/I_{phe} obtenida de los transitorios de ambos barridos (de menor a mayor potencial y viceversa). Esta curva muestra que dicha relación es mayor a 1 a todos los potenciales, es decir, siempre existe transitorio aunque sea pequeño en todo el barrido de potenciales. La relación I_{phi}/I_{phe} es mayor en el barrido catódico (i.e. de V positivos a negativos), lo que significa que el transitorio es más abrupto. De este hecho se podría intuir que los estados responsables de la recombinación a altos potenciales, pueden ser generados (o aumentados en su concentración) a altos potenciales de polarización.

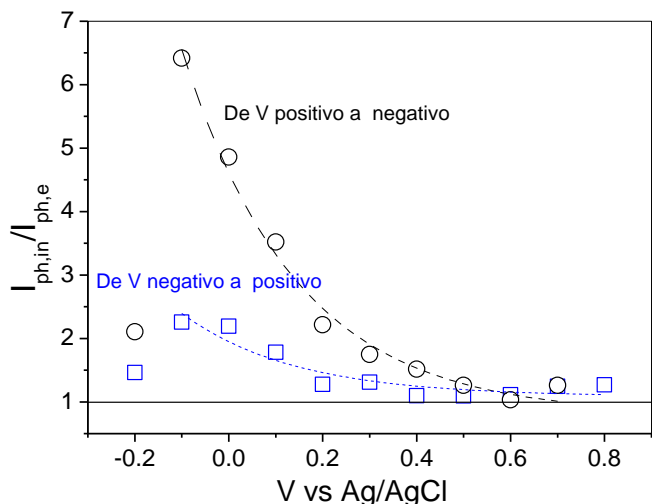


Figura 3.35. Relación $I_{phi,in}/I_{phi,e}$ para los barridos de potencial catódico (en negro) y anódico (en azul) del TiS_3 .

Estos valores de fotocorrientes a potenciales constantes son elevados comparados con trabajos recientes (2014) con otros materiales, por ejemplo, *Li et al*⁵⁹ obtienen fotocorrientes de $\sim 0.4mA$ a $0.4V$ vs. $Ag/AgCl$ utilizando nanoescamas de WO_3 y *Liu et al*⁶⁰ que obtienen valores de fotocorrientes de $\sim 0.6mA$ a $0.6V$ vs. $Ag/AgCl$ utilizando $ZnIn_2S_4$ como fotoelectrodo.

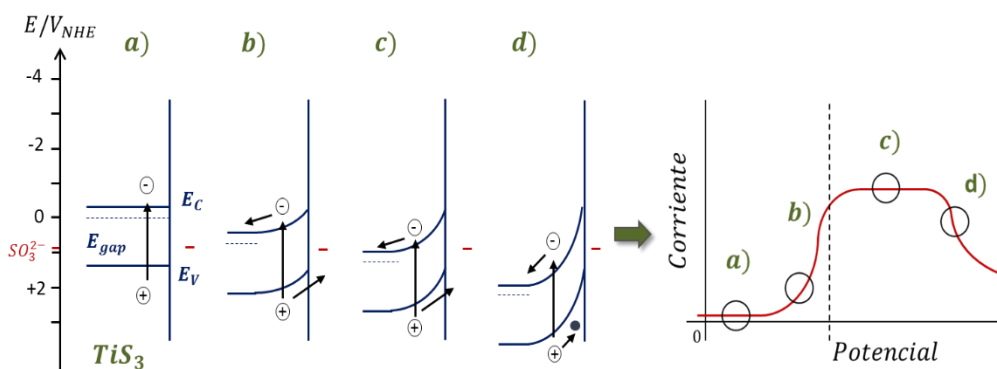


Figura 3.36. Diagrama de bandas de un fotoánodo de tipo n en (a) el potencial de banda plana, (b) un potencial suficiente como para producirse la transferencia de carga (c) Polarización suficiente como para saturar la respuesta fotocorriente. d) Situación en la que algunos estados superficiales (círculos oscuros) del semiconductor reaccionan con parte de los huecos fotogenerados produciendo una disminución en la fotocorriente. La curva j - V hipotética correspondiente se muestra en la parte derecha.

A la luz de todos estos resultados, se puede concluir que el comportamiento del TiS_3 como fotoelectrodo es bastante reproducible para todos los casos. La caída de fotocorriente observada a potenciales mayores de $0.4V vs. Ag/AgCl$ solo puede interpretarse por la presencia de estados superficiales que atrapan huecos fotogenerados (figura 3.36). Estos estados son más accesibles (energéticamente favorable) para los huecos cuando el doblado de las bandas es mayor (figura 3.36d), i.e, cuando $(V - V_{bp})$ es muy grande⁶¹.

3.4.4. Respuesta Espectral. Eficiencia cuántica

A partir de las medidas fotoelectroquímicas obtenidas en función de la longitud de onda se puede extraer mucha información.

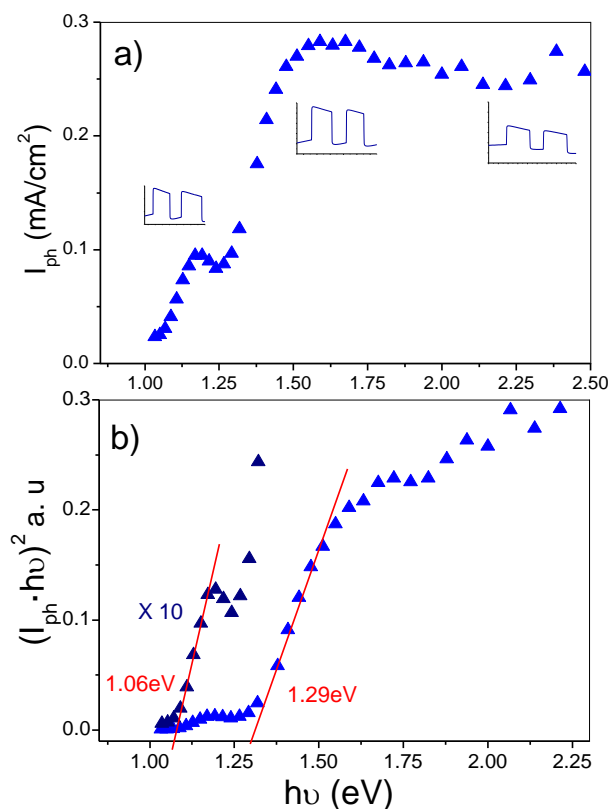


Figura 3.37. a) Respuesta espectral en fotocorrientes del TiS_3 sintetizada a $500^\circ C$ durante 20 horas a un potencial de polarización de $0.5V_{vs. Ag/AgCl}$. b) Curva de $Tauc$ para la obtención de las energías de banda prohibida para transición directa.

Las medidas se han realizado utilizando un sistema como el descrito en el capítulo de técnicas experimentales. En la figura 3.37 se puede ver la dependencia espectral de la fotocorriente obtenida con una muestra de TiS_3 a un potencial de $0.5V_{vs. Ag/AgCl}$. En la gráfica se han incluido los transitorios de fotocorrientes de algunas energías fotónicas. Como puede verse en la figura 3.37a la fotocorriente alcanza su máximo a partir de $h\nu > 1.5eV$ aproximadamente con fotocorrientes del orden de $\sim 0.26mA$. A energías menores de $1.5eV$ la fotocorriente disminuye con la energía fotónica hasta $\sim 1.25eV$ formando un pico de fotocorrientes en torno a $1.15eV$. Del ajuste de la curva de fotocorriente, considerando la aproximación de transición directa se obtienen 2 valores de energía de banda prohibida, uno en torno a $1.29 \pm 0.02eV$ y otra más pequeña a $1.06 \pm 0.02eV$ que están en completo acuerdo con los valores obtenidos por absorción óptica.

La figura 3.38a muestra una respuesta espectral obtenida a $0.4V_{vs. Ag/AgCl}$. En ella puede verse una clara diferencia en la zona de energías fotónicas altas donde las fotocorrientes son 4 veces más intensas y en la zona de $h\nu > 1.8eV$ se observa una ligera caída de I_{ph} según aumenta la energía. Este efecto se ha observado anteriormente en otros materiales como el CdS^{62} y se ha atribuido a la alta absorción en la zona de fotones más energéticos, la cual se produce en una zona más superficial del semiconductor.

En general los pares $e^- - h^+$ fotogenerados cerca de la región superficial tienen tiempos de vida media más cortos que en volumen y contribuyen a la fotocorriente en menor medida. Esto unido a que como se veía anteriormente puede existir recombinación superficial, por lo que el efecto es mayor. La curva de $Tauc$ correspondiente (fig 3.38b) muestra igualmente dos transiciones directas a $1.07 \pm 0.02eV$ y otra a $1.28 \pm 0.02eV$. Estas transiciones están en completo

acuerdo con los datos de absorción óptica y las medidas de fotocorrientes a 0.5V vs. Ag/AgCl.

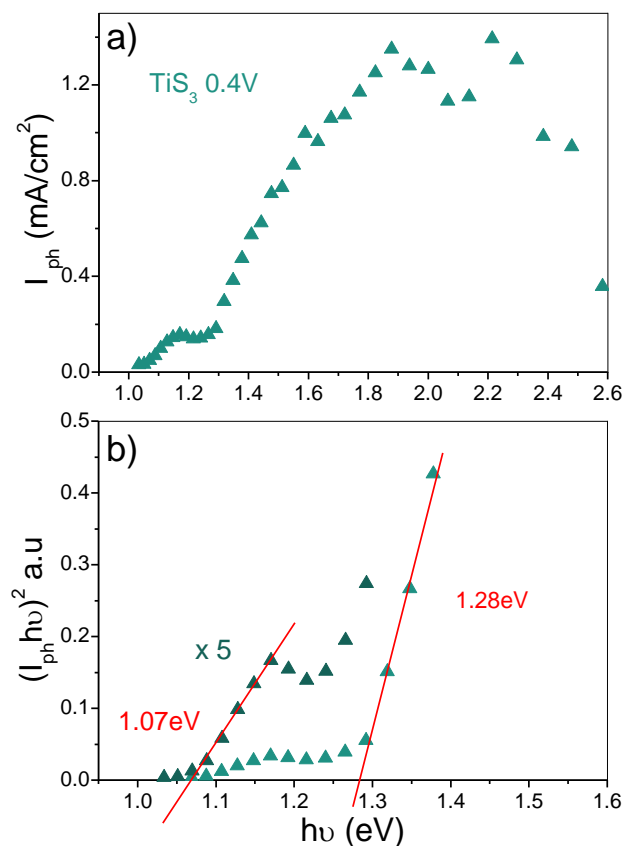


Figura 3.38. a) Fotocorrientes en forma de respuesta espectral representada en función a la energía del TiS₃ a potencial de polarización de 0.4V vs. Ag/AgCl. b) Representación de Tauc para la obtención de las energías de banda prohibida.

Por último, se presenta la respuesta espectral en eficiencia cuántica obtenida con el calibrado de la fuente de iluminación. Para calcular la eficiencia cuántica externa (*EQE*, *External Quantum Efficiency*) o también llamada eficiencia del Fotón incidente a corriente (*IPCE*, *Incident Photon-to-Current Efficiency*) se asume que el contra electrodo no limita el paso de corriente en el circuito eléctrico. La *IPCE* se define como la relación entre la fotocorriente obtenida a diferentes longitudes de

onda y la densidad de energía de los fotones incidentes, que se obtiene de la calibración de la lámpara.

La ecuación que sigue la *IPCE* será^{61,63}:

$$IPCE(\lambda) = \frac{\text{electrones/cm}^2/\text{s}}{\text{fotones/cm}^2/\text{s}} = \frac{|j_{ph}(\text{mA/cm}^2)| \times 1239.8(V \times \text{nm})}{P_{mono}(\text{mW/cm}^2) \times \lambda(\text{nm})} \quad 3.9$$

donde $1239.8(V \times \text{nm})$ es $h \cdot c$, es decir, h es la constante de Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) y c la velocidad de la luz ($c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$), P_{mono} es la densidad de potencia monocromática en mW/cm^2 , y $\lambda(\text{nm})$ es la longitud de onda de los fotones incidentes⁶⁴⁻⁶⁸. Tanto la calibración como las medidas han sido hechas en un rango de longitudes de onda que va desde los 400 hasta los 1200nm .

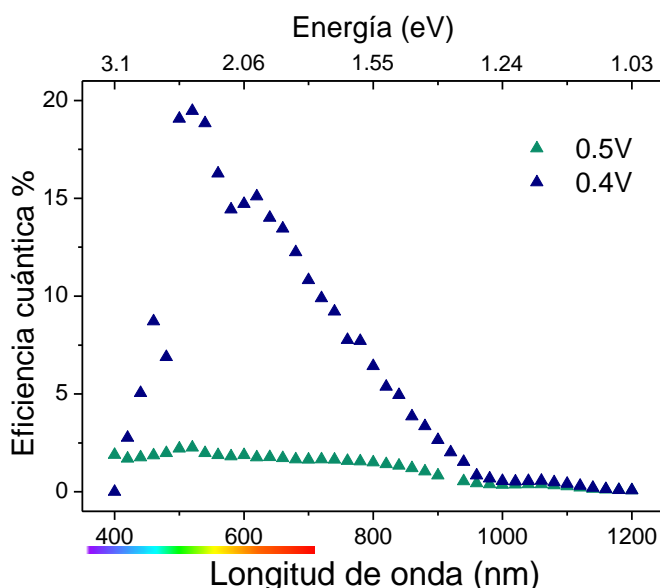


Figura 3.39. Eficiencia cuántica (ICPE) del TiS_3 a 0.4 y 0.5V vs. Ag/AgCl .

Como se observa en la figura 3.39 en los datos obtenidos a 0.4V vs. Ag/AgCl se alcanzan unos valores de eficiencia cuántica de casi el 20%. Esta mayor respuesta

espectral y mayor eficiencia a potenciales de $0.4V$ *vs.* $Ag/AgCl$ frente a $0.5V$ *vs.* $Ag/AgCl$ concuerda con los resultados de fotocorrientes. Los valores de eficiencia cuántica obtenidos son comparables con algunos resultados recientes (2014) publicados utilizando materiales o estructuras laminares mucho más complejas como por ejemplo nanohilos de $ZnIn_2S_4$ sobre TiO_2 , cuyos métodos de preparación son más complicados y caros, cuya eficiencia es del $\sim 20\%$ ⁶⁰.

3.5. Posicionamiento de las bandas de energía del TiS_3 . Determinación del potencial de banda plana mediante EIS

En el estudio de materiales semiconductores para su utilización en celdas fotoelectroquímicas es fundamental el conocimiento de la posición de las bandas de energía en la interfase semiconductor/electrolito. Existen varios métodos para la determinación de la posición de estos niveles de energía, siendo los más utilizados aquellos que utilizan la situación de bandas planas. Esta situación se alcanza cuando se aplica un cierto valor del potencial de polarización a la interfase y depende no solo del semiconductor sino también del electrolito.

Una forma de determinar este potencial es midiendo el potencial al cual aparece la fotocorriente (V_{onset}), y de forma más precisa, mediante los transitorios de fotocorriente, donde se corresponde con el potencial al cual la fotocorriente estacionaria es ~ 0 o cambiase de signo. Esta medida generalmente conlleva un error considerable, estimándose un valor más positivo del real, ya que pueden existir muchos procesos implicados en la generación de fotocorriente y su rendimiento como por ejemplo recombinación en la región de carga espacial^{69–71}, atrapamiento de los huecos por defectos superficiales⁷², acumulación de huecos en la superficie debido a una mala cinética en el proceso de la transferencia de carga⁴⁸...

Por todo ello, suelen utilizarse otros métodos, entre ellos el más habitual es la medida de la capacidad de la interfase, para determinar el potencial de banda plana (V_{bp}) a partir de la ecuación de *Mott-Schottky*. Este método, es el utilizado en este trabajo. Se han realizado medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*) que nos permiten conocer la capacidad de la región de carga espacial formada entre el semiconductor y el electrolito^{70,73,74}, a diferentes potenciales de polarización, y con estos valores es posible obtener el diagrama de *Mott-Schottky*.

El valor del V_{bp} varía en función del pH en el caso de los óxidos^{75 70}, debido a que sufren reacciones de oxidación en disolución acuosa, o adsorben oxígeno con facilidad. Estas reacciones pueden dar lugar a cambios en la diferencia de potencial a través de la doble capa de *Helmholtz*. Estos cambios en el V_{bp} de los óxidos se han demostrado experimentalmente. Por el contrario, en sulfuros metálicos se ha comprobado experimentalmente que no se observa cambio apreciable del V_{bp} en función del pH utilizando electrodos de CdS ⁷⁶.

El potencial de banda plana es el potencial al cual no existe campo eléctrico en la unión del semiconductor con el electrolito, luego las bandas de valencia y conducción no tienen doblamiento alguno. Si se le aplica un potencial al electrodo suficiente para retirar los portadores mayoritarios de la unión semiconductor-electrolito, se produce una disminución de la región de carga espacial. Para los semiconductores tipo n , que es el caso que nos ocupa, se forma una región de carga espacial positiva cuando se aplica un potencial más positivo del valor de V_{bp} , y al aumentar este potencial de polarización va aumentando la capacidad de la región de carga espacial en dicha unión. Esta capacidad, C , se determina teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$Z_c = -j/(\omega \cdot C) \quad 3.10$$

donde Z_c es el valor de la impedancia en la parte imaginaria, $-j$ la densidad de corriente y ω la frecuencia angular.

Estos valores de capacidad los analizaremos en profundidad más adelante, en este momento se utilizarán para determinar el V_{bp} . Utilizando la ecuación de *Mott-Schottky* (ecuación 3.11) que representa el inverso del cuadrado de la capacidad al cuadrado frente al potencial de polarización:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon_{SC} \epsilon_0 N_D e_0 A} \right) \left([V - V_{bp}] - \frac{k_B T}{e_0} \right) \quad 3.11$$

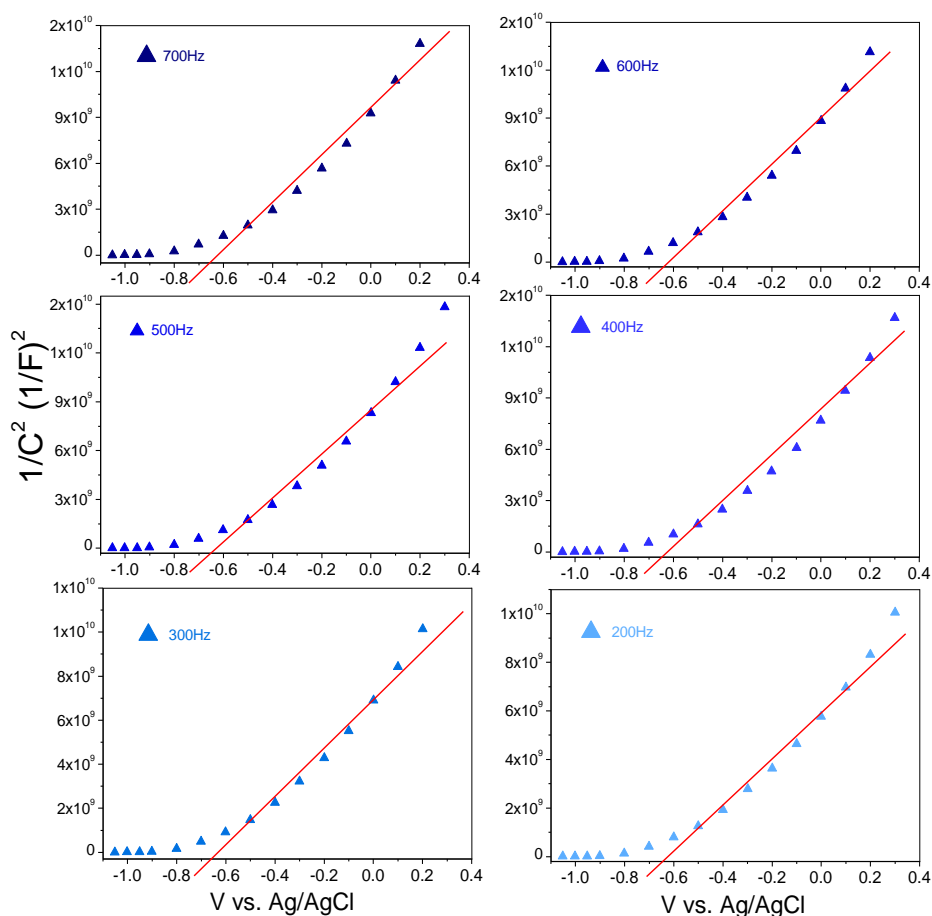


Figura 3.40. Representaciones de la inversa de la capacidad al cuadrado frente al potencial de polarización obtenidas de TiS_3 obtenidas por sulfuración a $500^\circ C$ a diferentes frecuencias.

En la figura 3.40 vemos el resultado de representar el inverso del cuadrado de la capacidad frente al potencial de polarización a diferentes frecuencias.

Como podemos observar, no existen cambios perceptibles entre las distintas curvas a diferentes frecuencias, dando el conjunto de la extrapolación de todas ellas un valor de potencial de banda plana de $V_{bp} = -0.68 \pm 0.01V$ vs. $Ag/AgCl$ o $V_{bp} = -0.48 \pm 0.01V$ vs. NHE .

Si combinamos este valor con la energía de banda prohibida obtenida anteriormente, podemos dibujar un esquema de la posición de los niveles de energía del TiS_3 en el diagrama global de energía (eV) frente a los potenciales de oxidación y reducción del agua para comprobar si termodinámicamente se trata de un material adecuado para su uso en celdas fotoelectroquímicas de generación de hidrógeno. En la figura 3.41 podemos ver dicho esquema el cual ha sido dibujado a $pH = 0$ y al pH de trabajo, 9.5. A $pH = 0$ los potenciales de oxidación y reducción del agua son 0 y 1.23V, y a $pH = 9.5$ son -0.56 y $0.67V$, respectivamente.

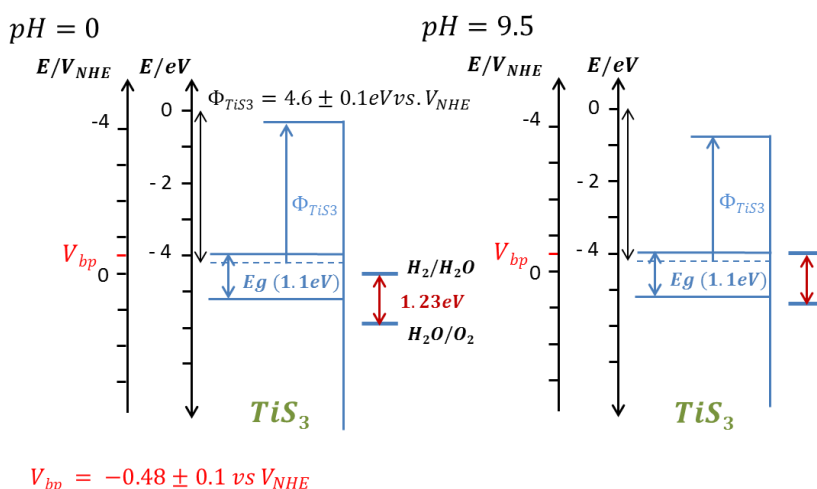


Figura 3.41. Diagrama de posición de las bandas de energía del TiS_3 a $pH=0$ y $pH=9.5$ en condiciones de $NaSO_3$ 0.5M.

El valor de V_{bp} es acorde con la función de trabajo publicada por *Wu et al*⁷⁷ donde se da un valor que sitúa el nivel de *Fermi* del TiS_3 a 4.6eV con respecto a la energía del vacío (figura 3.41). Este valor se encuentra próximo (con una diferencia de $\sim 0.6\text{eV}$) a la posición determinada por *EIS* en este trabajo. En la figura 3.41 se observa que tanto a *pH* ácido como básico la posición de las bandas de valencia y conducción es favorable termodinámicamente a la fotogeneración de hidrógeno, así como la energía de banda prohibida no es suficientemente grande como para oxidar el agua a oxígeno y completar así el ciclo. Por ello se utiliza un agente de sacrificio que es la especie SO_3^{-2} que tiene la posición en el diagrama de energía adecuada para aceptar los huecos fotogenerados en la banda de valencia del TiS_3 oxidándose de SO_3^{-2} a SO_4^{-2} .

En la figura 3.42 vemos la posición de TiS_3 en el esquema de energías junto a otros calcogenuros metálicos típicamente utilizados en procesos de fotoelectroquímica para generación de hidrógeno.

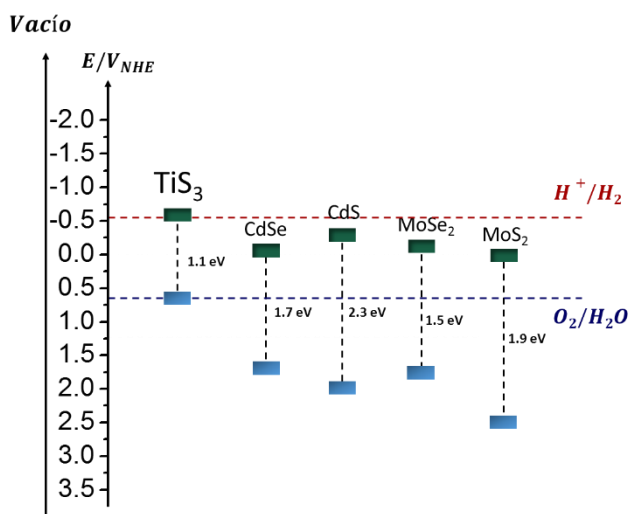


Figura 3.42. Representación de la posición de las bandas de energía del TiS_3 a *pH* 9.5 en comparación con otros calcogenuros metálicos utilizados frecuentemente en celdas fotoelectroquímicas como $CdSe$ ^{52,78} y MoS_2 ^{71,79}.

Vemos como la posición de la banda de conducción es más adecuada que en los otros casos, aunque está en el límite para ser termodinámicamente favorable. Más adelante con los experimentos de fotogeneración veremos cuanta energía extra hará falta para la obtención del hidrógeno. Para comprobar si la temperatura de la síntesis afecta al valor del potencial de banda plana, se han realizado las mismas medidas utilizando electrodos de sulfuros de titanio crecidos a 450 y 550°C.

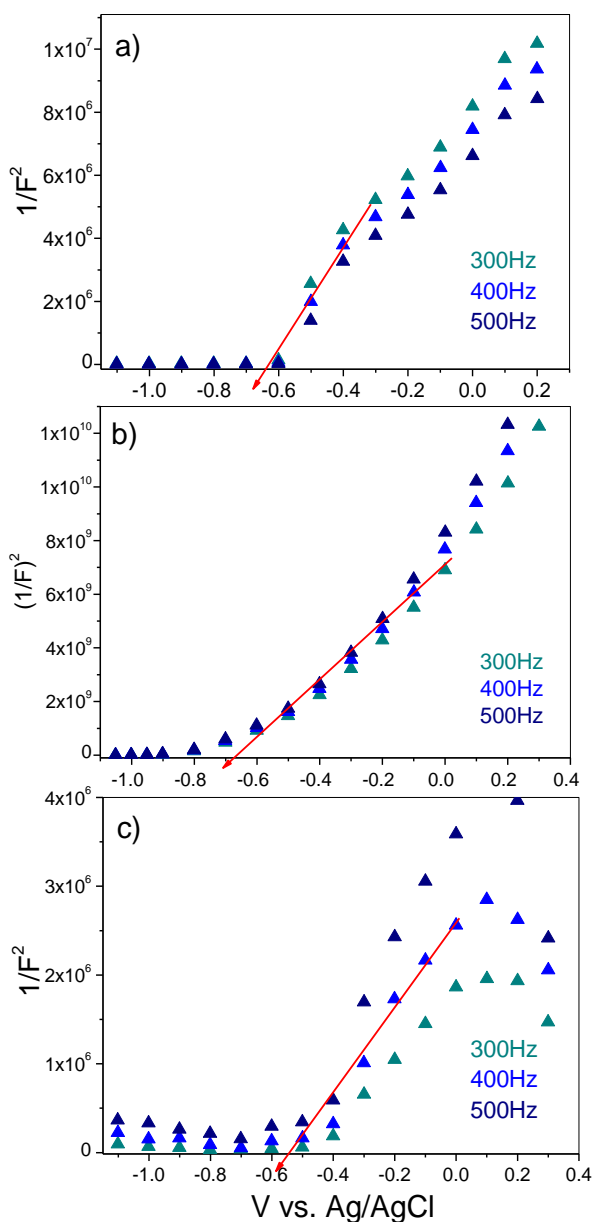


Figura 3.43. Curvas Mott-Schottky de las muestras de TiS_3 sulfuradas a diferentes temperaturas a) 450°C , b) 500°C y c) 550°C .

En la figura 3.43 vemos los resultados representados. Entre todas ellas observamos diferencias muy pequeñas, más bien en la forma de la curva que en valor de V_{bp} (del orden de $\pm 0.5V$ vs Ag/AgCl) debida probablemente a la distinta

morfología de la superficie en contacto con el electrolito ya que los hilos presentan un área ligeramente distinta al producirse la sulfuración a temperaturas diferentes.

Los resultados del V_{bp} son absolutamente discrepantes con los únicos publicados hasta la fecha¹⁹, cuyos valores ($0.56 - 0.66V$ vs. *NHE*) fueron obtenidos en medio ácido a partir de curvas de Mott-Schottky. Estos datos no son muy fiables por su presentación y además tampoco concuerdan con los datos publicados de la función de trabajo del TiS_3 ⁷⁷.

3.6. Fotogeneración de hidrógeno en celda fotoelectroquímica utilizando TiS_3 como fotoelectrodo

Después de la caracterización estructural, composicional, eléctrica, morfológica y electroquímica del material se ha investigado la capacidad real del TiS_3 para utilizarlo como fotoelectrodo en una *PEC* para lo cual es imprescindible saber si se produce hidrógeno y en este caso, cuantificarlo, ya que unas buenas propiedades fotoelectroquímicas (altas fotocorrientes) no siempre garantizan un resultado real de fotogeneración^{45,80}. Esto es debido a que existen muchos procesos implicados que pueden entorpecer el proceso de conversión de energía⁸¹.

La reacción en la celda pretende utilizar la energía luminosa para producir la disociación del agua transformándola en energía química. En nuestro caso, sólo observamos fotoproducción de hidrógeno y no de oxígeno debido a que la posición de las bandas no es adecuada para la oxidación del agua como vimos en el apartado anterior. Este hecho va en beneficio del sistema, ya que no será necesaria una membrana de separación entre ánodo y cátodo. El ciclo de transferencia de carga se cierra utilizando un agente de sacrificio, Na_2SO_3 que “atrapará” los huecos fotogenerados en la banda de valencia debido a la absorción de la luz oxidándose

de sulfito a sulfato. Por todo esto no se ve ningún cambio en la línea de detección del oxígeno al medir el flujo de gases de salida del espectrómetro de masas.

Para realizar los experimentos se conecta la celda a un espectrómetro de masas y se hace circular un flujo de argón. A raíz de los resultados de fotocorriente obtenidos, cabría esperar una posible evolución de hidrógeno desde potenciales de polarización de $-0.2V$ vs. $Ag/AgCl$. Comenzamos los experimentos desde ese potencial, y vamos en aumento, hasta observar una variación de la línea de hidrogeno a partir de $0V$ vs. $Ag/AgCl$. Realizamos una medida durante 30 minutos a ese potencial. El mismo proceso se repite variando únicamente el potencial de polarización.

En la figura 3.44 vemos la señal que nos proporciona el espectrómetro de masas al realizar estas medidas. Se observa un aumento en la evolución de hidrógeno desde 0 hasta $0.3V$ vs. $Ag/AgCl$, potencial a partir del cual comienza a decaer a valores de generación más bajos.

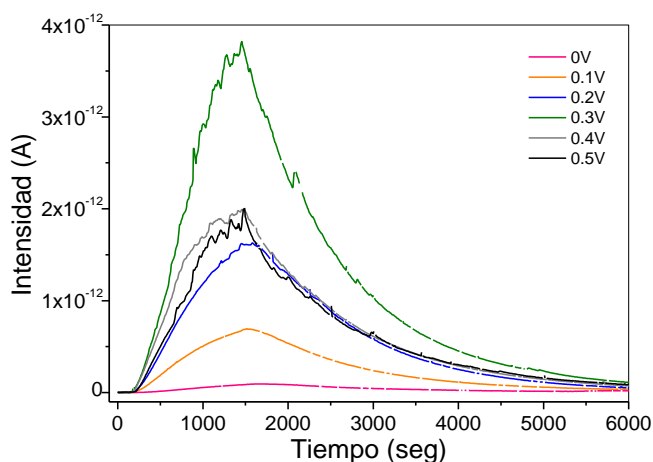


Figura 3.44. Intensidad de corriente en el espectrofotómetro de masas en la línea del hidrógeno utilizando TiS_3 como fotoelectrodo a diferentes potenciales de polarización.

Esto es acorde con la respuesta en fotocorrientes, demostrando que a partir de potenciales $\sim 0.3 - 0.4V$ vs. $Ag/AgCl$ se produce una pérdida de fotocorrientes

y por lo tanto, de eficiencia en el proceso de generación de hidrógeno. Una vez corregidos los datos con la curva de calibración (véase capítulo 2), obtenemos las curvas de generación presentadas en la figura 3.45a. En la figura 3.45b vemos las intensidades de corriente que se producen durante los experimentos de fotogeneración. Con los resultados obtenidos se ha decidido cuantificar el hidrógeno fotogenerado hasta potenciales de $0.3V$ *vs. Ag/AgCl* en el que vemos el máximo en eficiencia.

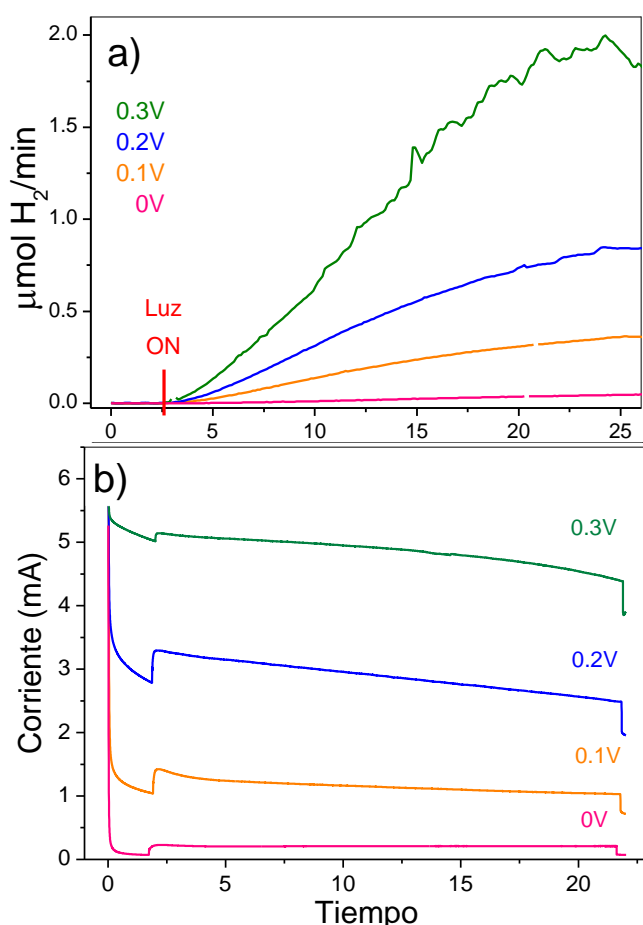


Figura 3.45. a) Evolución de hidrógeno a diferentes potenciales de polarización. b) Densidades de corriente durante la generación de hidrógeno.

Como puede verse en la figura 3.45^a se han obtenido flujos de generación de hasta $2\mu\text{molH}_2/\text{min}$. Estos valores son comparables a los obtenidos con otros

sulfuros metálicos en trabajos recientes como el presentado por *Kim et al*⁵² donde obtienen flujos de $\sim 3 \mu\text{molH}_2/\text{min}$ a 0.2V vs Ag/AgCl utilizando como electrodo nanohilos de *Cd/CdSe*.

3.6.1. Eficiencia de Fotoconversión de energía STH

Para poder comparar la eficacia del material en el proceso de fotogeneración con otros materiales se ha calculado la eficiencia de conversión de energía (*Solar To Hydrogen, STH*). Para ello, se ha utilizado la siguiente expresión^{46,82-85} :

$$\eta = \frac{\Delta G_{H_2}^\circ R_{H_2} - V_{ap} I}{P_S A} \cdot 100 \quad 3.12$$

en la cual $\Delta G_{H_2}^\circ$ es la energía libre de Gibbs de la disociación del agua (237.2kJ/mol), R_{H_2} es el flujo de generación de hidrógeno ($\text{mol}_{H_2}/\text{seg}$), V_{ap} es el potencial aplicado ($V \text{ vs. NHE}$), donde debemos tener en cuenta una serie de factores que se van analizar a continuación, I es la densidad de corriente en oscuridad generada al polarizar la celda (no la fotocorriente) (A), P_S es la potencia de irradiación con la que se ilumina la celda, que ha sido calibrada anteriormente ($270\text{mW}/\text{cm}^2$) y A es el área del electrodo, en todos los casos trabajaremos con el área geométrica de la muestra, que será 1cm^2 . Con los flujos de generación obtenidos anteriormente y las densidades de corriente calculamos la eficiencia para los tres casos de polarización.

Para calcular la eficiencia *STH* Lo primero que se debe tener en cuenta es el tipo de sistema en el que se está trabajando ya que son muchas las discrepancias entre diferentes autores sobre cómo calcular la eficiencia de conversión de energía. En primer lugar, debe tenerse en cuenta si se trabaja en configuración de dos o de tres electrodos, ya que en configuración de tres electrodos se comenten algunos errores comunes a la hora de decidir que potencial de polarización se debe introducir en la ecuación⁸⁶.

Por ejemplo, no debe tomarse como valor de V_{ap} aquel que se ha impuesto directamente frente al electrodo de referencia $Ag/AgCl$, es decir, el potencial de polarización, ya que no se tiene en cuenta el proceso electroquímico que ocurre en el contraelectrodo⁸⁷. Otro error común, es definir V_{ap} como $V_{anodo} - V_{oc}$, siendo V_{anodo} el potencial impuesto frente al electrodo de referencia y V_{ocp} el potencial de circuito abierto, ya que al realizar de esta manera la estimación, el valor de la eficiencia esta sobreestimado⁴⁶.

En nuestro caso, se ha calculado V_{ap} con la asunción de que el contraelectrodo no tiene sobrepotencial⁸⁸. El potencial de un contraelectrodo ideal, en este caso el cátodo, es explícitamente definido por el par H_2O/H_2 , el cual viene de la ecuación de *Nerst*. El potencial aplicado viene dado por la ecuación:

$$V_{ap} = E_{anodo} - E_{cátodo} = E_{anodo} - E_0 \left(\frac{H_2O}{H_2} \right) \quad 3.13$$

en la cual $E_0(H_2O/H_2) = -0.56V \text{ vs. NHE} = -0.76V \text{ vs. } Ag/AgCl$ en nuestra disolución $0.5M$ de Na_2SO_3 .

Por lo tanto el potencial V_{ap} aquí utilizado será aquel que se ha impuesto frente al electrodo de referencia (potencial de polarización) más el factor de corrección aquí calculado: $V_{ap} = V_{anodo} + 0.76V \text{ vs. } Ag/AgCl$.

Para calcular la cantidad total de hidrógeno fotogenerado se mantiene el flujo de argón una vez apagada la lámpara y terminada la polarización, y se continúa midiendo hasta que el nivel de hidrógeno es análogo al de partida, para después integrar toda el área relativa a la formación (figura 3.46, entre flechas).

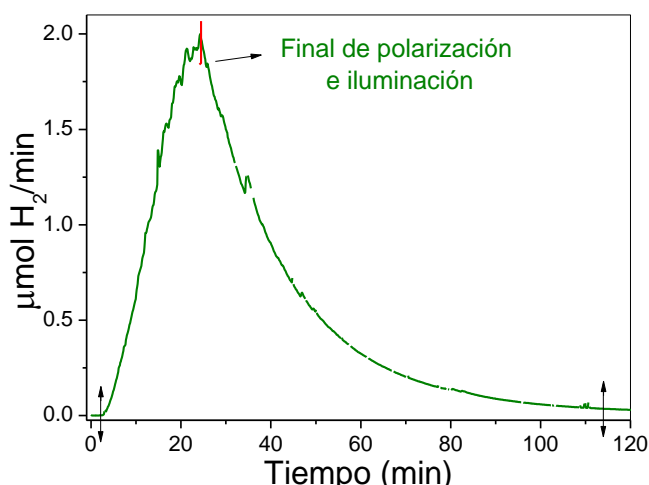


Figura 3.46. Representación de la curva total de fotogeneración de hidrógeno a 0.3V vs.Ag/AgCl de polarización del TiS3.

Utilizando todas estas suposiciones se ha calculado la eficiencia de conversión de energía para las reacciones de generación de hidrógeno a los diferentes potenciales de polarización resultando los valores presentados en la tabla 3.3⁸⁹.

V vs. Ag/AgCl	Flujo H ₂ (μmolH ₂ /min)	H ₂ en 20min (μmolH ₂)	Eficiencia de Conversión (%)
0.0	0.05± 0.05	2.40 ± 0.02	0.05± 0.02
0.1	0.36± 0.05	13.00 ± 0.02	0.86± 0.02
0.2	0.85± 0.05	30.90± 0.02	0.99± 0.02
0.3	1.94± 0.05	63.5± 0.02	7.30± 0.02

Tabla 3.3. Flujos de fotogeneración de hidrógeno a los diferentes potenciales de polarización, total de hidrogeno obtenido durante la medida y eficiencia en la conversión de energía.

A medida que aumenta el potencial aumenta el H₂ generado y la eficiencia, siendo el mejor de los resultados a 0.3V vs. Ag/AgCl. Estos resultados son buenos comparados con los obtenidos por otros autores en trabajos recientes, como en el caso de *Li et al*⁹⁰ que presentan unas eficiencias de conversión de energía del ~4% utilizando CdTe/Mn – CdS a 0.4V vs. Ag/AgCl utilizando las mismas asunciones que las aquí presentadas.

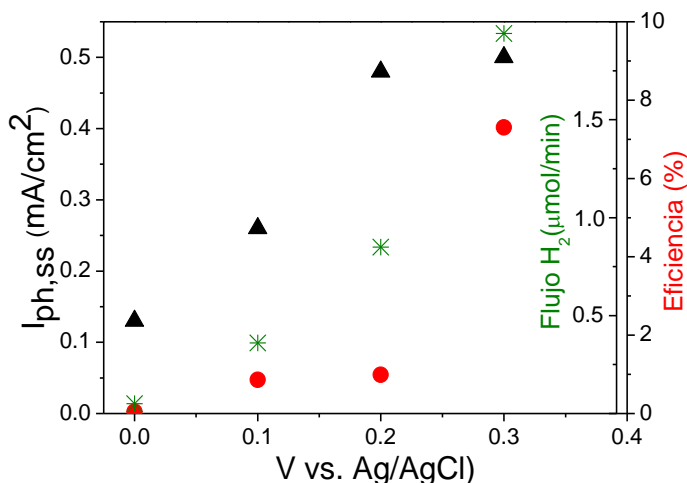


Figura 3.47. Comparativa de los flujos de generación de hidrógeno (verde) con los valores de fotocorriente (negro) y la eficiencia de conversión de energía (rojo).

La figura 3.47 muestra la fotocorriente estacionaria como función del potencial aplicado, mostrando su tendencia creciente hasta alcanzar un valor de saturación a $V > 0.2V \text{ vs. } Ag/AgCl$. Esta evolución creciente se observa también en el flujo de hidrógeno y la eficiencia en la conversión de energía, pero sin apreciarse la saturación a $0.3V \text{ vs. } Ag/AgCl$.

3.6.2. Comparativa de fotogeneración de los materiales sintetizados a diferentes temperaturas

Se ha realizado un estudio de la influencia en el proceso de fotogeneración de la temperatura de crecimiento del material. Al principio de este capítulo se hablaba de la variación en la anchura de los hilos que conforman el TiS_3 a medida que varía su temperatura de sulfuración, veíamos como a menores temperaturas presentaba una conformación de cintas más anchas y núcleos de las mismas con forma de abanico, y como al aumentar la temperatura los hilos aparecían más largos y más finos, separándose totalmente unos de otros. Hemos querido estudiar cómo afecta esta diferencia en la morfología en el proceso de evolución de hidrógeno. En la figura 3.48 observamos los resultados de las evoluciones de hidrógeno para las

muestras de TiS_3 sulfuradas a $450^\circ C$ (3.48a) y $550^\circ C$ (3.48b). En este caso se alcanzan flujos menores que utilizando los electrodos obtenidos a $500^\circ C$. En el caso del material sulfurado a $450^\circ C$ se alcanzan flujos de $\sim 0.4 \mu mol H_2/min$ y en el del material crecido a $550^\circ C$ valores de $\sim 1 \mu mol H_2/min$.

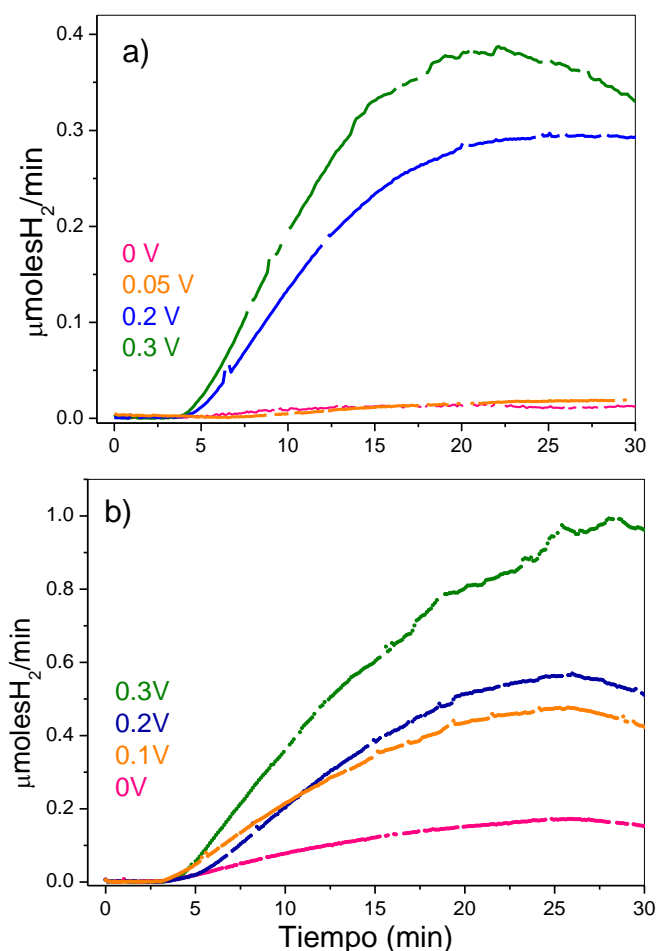


Figura 3.48. Fotogeneración de hidrogeno a diferentes potenciales de polarización para las muestras de TiS_3 sulfuradas a $450^\circ C$ (a) y $550^\circ C$ (b).

En la tabla 3.4 se presentan los flujos de hidrógeno y cantidad total generada durante el tiempo de medida así como la eficiencia de conversión para el potencial de polarización $0.3V vs Ag/AgCl$. En este caso vemos como el crecimiento a

diferentes temperaturas si afecta, y en gran medida, a las propiedades del material como fotogenerador de hidrógeno.

Temperatura de síntesis de TiS_3	Flujo H_2 ($\mu\text{molH}_2/\text{min}$)	H_2 en 20min (μmolH_2)	Eficiencia de Conversión (%)
450°C	0.38± 0.05	15.55± 0.2	0.86± 0.2
500°C	1.94± 0.05	63.3 ± 0.2	7.30± 0.2
550°C	1.00± 0.05	44.74± 0.2	2.31± 0.2

Tabla 3.4. Comparativa de flujos de fotogeneración de hidrógeno utilizando electrodos de TiS_3 sulfurados a 450, 500 y 550°C a 0.3Vvs.Ag/AgCl.

Estas diferencias podrían atribuirse a la diferente morfología, ya que estructuralmente todas las muestras son similares y presentan las mismas propiedades intrínsecas (ópticas, de transporte, posición de bandas...). Las muestras sulfuradas a 450°C presentan los hilos más amalgamados en forma de abanicos y a 550°C muy largos y separados, hasta el punto de que partes de la muestra presentan “calvas” donde se aprecia el titanio. Dado que en los procesos catalíticos las pequeñas variaciones en el área y la morfología pueden afectar enormemente en los resultados, en un principio atribuimos estas variaciones a las diferencias morfológicas aunque se están haciendo más experimentos para clarificar este punto.

3.6.3. Estabilidad del material frente a la reacción de fotogeneración de hidrógeno

Un aspecto fundamental de estos sistemas es la estabilidad de los materiales utilizados como electrodos. Los principales problemas que suelen presentar los sulfuros metálicos están relacionados con la corrosión y/o oxidación de los mismos por el medio y/o el paso de corriente, o con la disminución del rendimiento de los electrodos debido a cambios en la composición o la morfología^{80,83}.

Para estudiar el efecto que han tenido las reacciones ocurridas en la celda durante la evolución del hidrógeno sobre el TiS_3 se han medido las propiedades estructurales, estequiometrias y morfológicas de los electrodos mediante difracción de rayos X, *EDX* y *SEM*, respectivamente, después de los experimentos de fotogeneración.

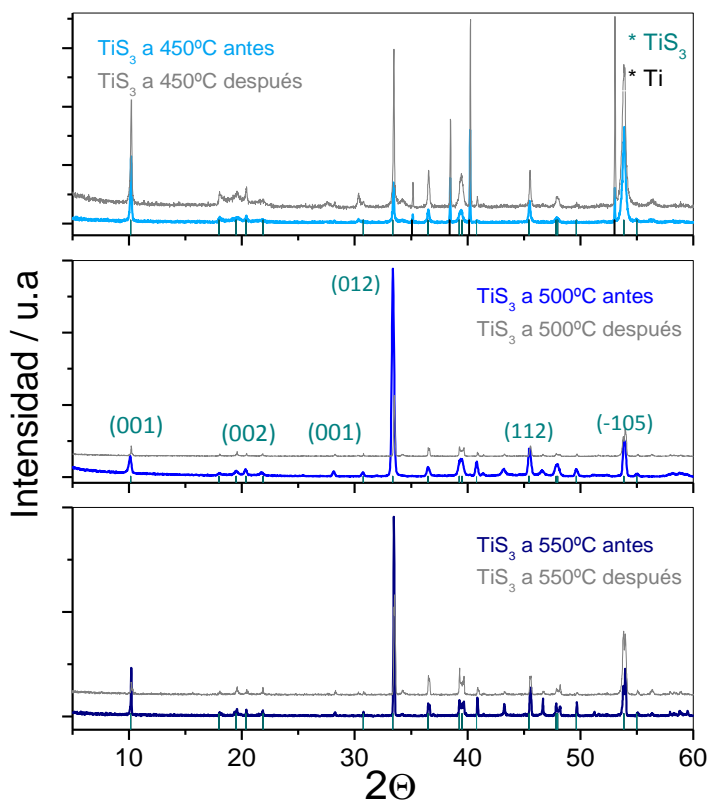


Figura 3.49. Difractogramas de rayos X de las muestras sulfuradas a 450, 500 y 550°C antes y después de ser utilizadas como electrodo para la reacción de fotogeneración de hidrógeno.

Como puede verse en la figura no existen cambios en la estructura después del proceso de fotogeneración. No aparecen nuevas fases cristalinas debidas a una posible descomposición, corrosión u oxidación del material. Se observan cambios en las intensidades relativas de los picos, debidas, probablemente, a un posible “aplastamiento” de los hilos al mojarse en el electrolito y al pasar corriente a través

de ellos. En la muestra sulfurada a 450°C vemos además como después de la medida aparecen con mayor intensidad los picos debidos al sustrato de titanio lo cual indica una posible pérdida de material.

Con respecto a la morfología de las muestras, en la figura 3.50 vemos unas imágenes *SEM* de una muestra sulfurada a 500°C, analizando más a fondo esta temperatura que es la que mejores resultados ha aportado, vemos como se mantiene la morfología de nanocintas, si bien es cierto que empiezan a arrugarse y enmarañarse, partiéndose algunas de ellas.

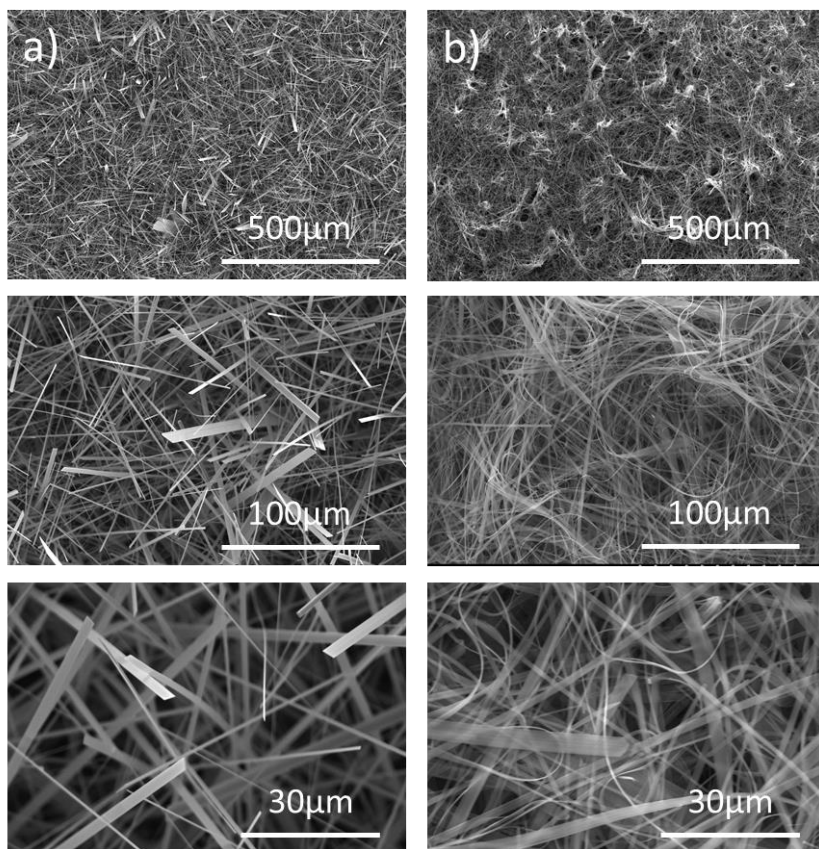


Figura 3.50. Fotografías de microscopio SEM del TiS_3 sulfurado a 500°C antes (a) y después (b) de las medidas de fotogeneración de hidrógeno.

Se ha medido además la estequiometría mediante *EDX* obteniendo una relación de $S/Ti \cong 2.6$. Estos resultados confirman que el TiS_3 presenta una buena estabilidad química y estructural frente al proceso de fotogeneración de hidrógeno en la celda fotoelectroquímica.

Sin embargo, se observa una caída en la densidad de corriente (figura 3.45b) a lo largo del tiempo de medida lo cual acorta la durabilidad del electrodo. Parece que la causa no es la pérdida en la estequiometría, la descomposición, o una gran deformación de la morfología. Después de realizar medidas con multitud de muestras se ha podido observar que al desmontar la muestra después de realizar una sola medida de fotogeneración, presenta un aspecto como el que se puede ver en la figura 3.51a. Sin embargo, cuando se utiliza la misma muestra en repetidas medidas y durante mucho tiempo, observamos que en algunos casos la lámina formada de hilos de TiS_3 se despegaba casi por completo del substrato de titanio al lavarla con agua, comportamiento que no presenta antes de haber sido sometida a largos tratamientos. Al realizar *DRX* de la muestra despegada se obtuvo la misma estructura que las presentadas en la figura 3.49, lo cual demuestra que no existe descomposición, oxidación o cualquier otro proceso relacionado. Se ha hecho además una medida *EDX* de los hilos separados del substrato y se observa una estequiometría $S/Ti \cong 2.6$. En la figura 3.51b observamos uno de estos casos.

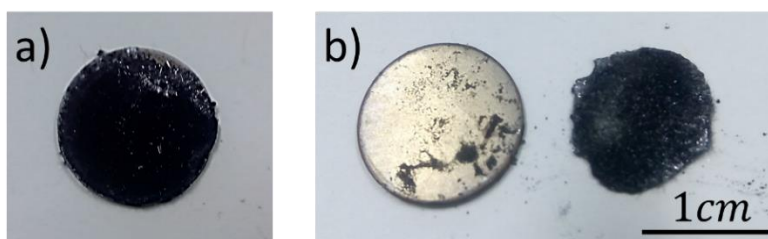


Figura 3.51. a) Disco de TiS_3 después de realizar las medidas de fotogeneración. b) Disco después de realizar repetidos ciclos de polarización a la muestra.

A la luz de estos resultados, parece que la causa del deterioro de las muestras puede ser la pérdida de contacto metálico más que una degradación propia del material, es decir, parece un problema mecánico de adherencia que habrá que solucionar para posibles aplicaciones en dispositivos reales.

Actualmente en el laboratorio se está trabajando en otras formas de preparación de la muestra, como *"spin counting"*, en la que se preparan suspensiones de TiS_3 sintetizado en polvo con etanol y se depositan sobre los sustratos de titanio lo cual parece que podría mejorar la adherencia. Otra alternativa a estudiar sería la utilización de polímeros conductores como sustratos.

3.7. Cinética del proceso fotoelectroquímico estudiado mediante Espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS)

Para el estudio de los procesos cinéticos de la reacción de fotogeneración de hidrógeno son muchas las propiedades a examinar dada la complejidad del sistema y los múltiples procesos que intervienen en el mismo. En esta parte del capítulo se van a utilizar medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Tal y como se ha explicado en el capítulo experimental de esta tesis, esta técnica nos va a proporcionar información cualitativa de los procesos de transferencia de carga relacionados con la reacción de evolución de hidrógeno en celdas fotoelectroquímicas^{73,74,91}. Las técnicas de medida de espectroscopia de impedancia electroquímica han contribuido enormemente^{47,73,92-96} al entendimiento de la cinética y los mecanismos de los procesos elementales que envuelven las reacciones fotoelectroquímicas en la interfase semiconductor-electrolito. La forma de perturbación externa más común para realizar estas medidas involucra cambios periódicos en la intensidad de la iluminación o en el potencial de polarización del electrodo, y son muchos los circuitos eléctricos equivalentes que se han propuesto para explicar las distintas respuestas^{91,97-100}.

3.7.1. Influencia del potencial de polarización

En primer lugar, se ha hecho un análisis del proceso fotoelectroquímico variando únicamente el potencial de polarización. Tal y como se explica de manera detallada en el capítulo de técnicas experimentales de esta tesis, existen varias posibilidades para representar los resultados en las medidas de *EIS*. En este trabajo vamos a analizar fundamentalmente los diagramas de *Bode* y *Nyquist*. Antes de explorar este tipo de medidas, es importante, analizar y conocer el sistema con el que se está trabajando desde un punto de vista físico-químico. En el caso que nos ocupa, la información obtenida estará relacionada con la unión semiconductor-electrolito^{100,101}, ya que asumiremos que los contactos en el resto de sistema ofrecen una resistencia despreciable.

El diagrama de *Nyquist* es muy útil para simular los circuitos equivalentes del sistema ya que en el eje *X* se representa la parte real de la impedancia (Z'), que está relacionada con las resistencias, y en el eje de las *Y* se representa la parte imaginaria ($-Z''$), que está relacionada con las capacidades asociadas a los procesos de transferencia de carga de la reacción. Los diagramas de *Nyquist* y *Bode* se han simulado utilizando el *Software Nova 1.11* de Autolab. Gracias a estas simulaciones podemos determinar, de manera aproximada, los valores de las resistencias y capacidades que componen el circuito equivalente de nuestro sistema. El diagrama de *Bode* va a proporcionar información relacionada con la velocidad y la secuencia de aparición de los procesos, ya que proporciona información de la frecuencia a la que aparecen.

En la Figura 3.52 vemos el resultado de la medida *EIS* de un electrodo de TiS_3 en oscuridad a diferentes potenciales de polarización representado en función de la frecuencia en un diagrama de *Bode*. A $0V$ vs. $Ag/AgCl$, observamos dos procesos, uno de ellos muy capacitivo y lento (1) que aparece a $\sim 0.08Hz$ y otro más rápido pero muy pequeño (poco contribuyente) (2) a $\sim 25Hz$ (estos valores se han

obtenido mediante ajunte de gaussianas de los picos). A medida que aumentamos el potencial de polarización, el proceso (1) se hace menos capacitivo y el (2) más capacitivo y rápido llegando a un punto (a partir de $0.2V_{vs. Ag/AgCl}$) donde ocurren a la vez y no es posible discernir uno del otro. A $0.3V_{vs. Ag/AgCl}$ solo se observa un proceso y desde ese valor en adelante los procesos aparecen a una frecuencia prácticamente estable ($\sim 110Hz$).

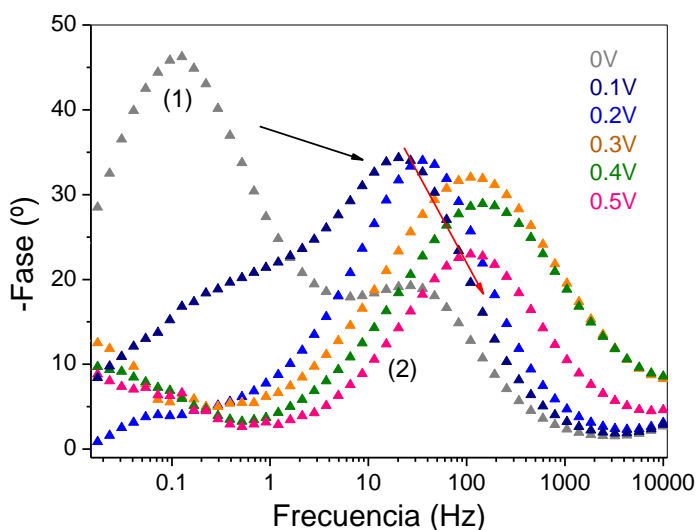


Figura 3.52. Representación Bode de los resultados de medida de EIS a la muestra de TiS_3 sulfurada a $500^\circ C$ a diferentes potenciales de polarización en oscuridad.

El cambio más brusco lo observamos al pasar de $0V$ a $0.1V_{vs. Ag/AgCl}$, donde la cinética del proceso cambia totalmente a una situación mucho más favorable, es decir, la reacción es más rápida. Sin embargo, se observa claramente como a partir de $0.3V_{vs. Ag/AgCl}$ la velocidad del proceso ya no aumenta a pesar disminuir su resistencia (como veremos en los diagramas de Nyquist). De hecho, desde el potencial de $0.4V_{vs. Ag/AgCl}$ a $0.5V_{vs. Ag/AgCl}$ se observa una pequeña disminución en la frecuencia de aparición que va desde 155 hasta 112Hz, respectivamente. Este comportamiento es acorde con lo anteriormente visto en respuestas de fotocorrientes y evolución de hidrógeno, donde a partir de potenciales de $0.3V_{vs. Ag/AgCl}$ no se observa un aumento importante y a partir

de $0.4V$ vs. $Ag/AgCl$ disminuya su valor. Del mismo modo, en el diagrama de Nyquist (figura 3.53), al potencial de $0V$ vs. $Ag/AgCl$ vemos dos semicírculos (uno muy pequeño y otro muy grande) que a medida que se aumenta el potencial de polarización acaban convirtiéndose en uno solo, cada vez más pequeños.

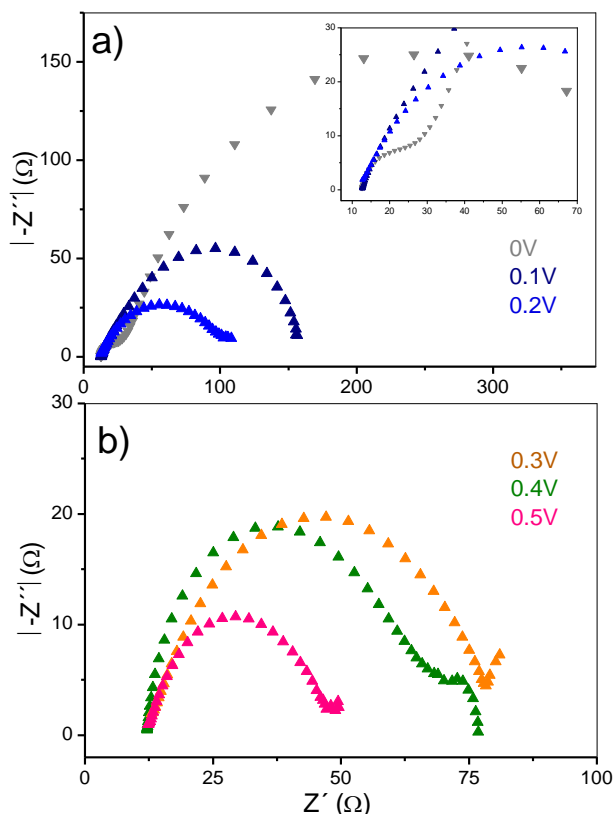


Figura 3.53. Representación Nyquist de los resultados de medida de EIS a la muestra de TiS_3 sulfurada a $500^\circ C$ a diferentes potenciales de polarización en oscuridad en dos escalas diferentes.

Estos dos semicírculos pueden ser atribuidos a los procesos de transferencia de carga en la interfase semiconductor electrolito en las dos zonas, la zona de carga espacial del semiconductor y en la doble capa de *Helmholtz*^{73,92,102,103} en el electrolito. Consideramos el proceso de la transferencia de carga en la capa de agotamiento del semiconductor como proceso limitante de la reacción, ya que será el que más varíe en función del potencial de polarización e iluminación.

El solapamiento observado en los dos diagramas probablemente significa que a medida que se aumenta el potencial de polarización posiblemente los procesos aparecen en los mismos rangos de frecuencias, siendo muy difícil distinguirlos, no significando que desaparezca uno de ellos necesariamente.

3.7.2. Dependencia del proceso con la intensidad de la iluminación

Después de ver la influencia del potencial de polarización en el proceso, vamos a estudiar el efecto de la iluminación fijando el potencial. En este caso, se ha realizado una simulación para determinar los circuitos equivalentes y evaluar las diferencias en los procesos desde un punto de vista más gráfico. Estas simulaciones se han realizado para los valores de potenciales de polarización 0, 0.1 y 0.2V vs. Ag/AgCl en la oscuridad y bajo iluminación. A potenciales de 0.3V vs. Ag/AgCl se ha intentado medir pero no se han obtenido resultados reproducibles.

Aunque con esta técnica no existe un único circuito equivalente que pueda describir un espectro de impedancia determinado se ha elegido el mostrado en la figura 3.54 que responde a la situación física de la interfase TiS_3 /electrolito.

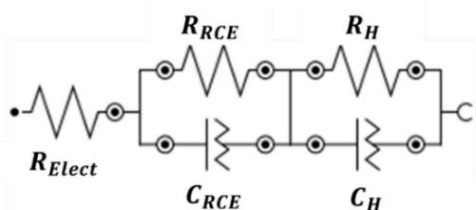


Figura 3.54. Circuito equivalente utilizado para la simulación de los procesos de transferencia de carga.

R_{RCE} y R_H son las resistencias de la región de carga espacial y de la capa de Helmothz, C_{RCE} y C_H las capacidades de respectivas. R_{Elect} es el valor de la resistencia del electrolito⁷³, cuyos valores han sido reproducibles en las medidas con TiS_3 , y cuya media ha resultado $R_{Elect} = 11 \pm 1\Omega$. En realidad, C_{RCE} y C_H no son condensadores perfectos, sino elementos de fase constante que representan

condensadores con imperfecciones, fugas pequeñas, etc. En la interfase siempre existen defectos e imperfecciones, además en los diagramas de Nyquist se observa que los semicírculos no son perfectos, lo cual confirma la necesidad de utilizar este elemento.

En la figura 3.55 vemos el resultado de las medidas realizadas a un potencial de $0V$ vs. $Ag/AgCl$ en condiciones de oscuridad y bajo diferentes intensidades de iluminación.

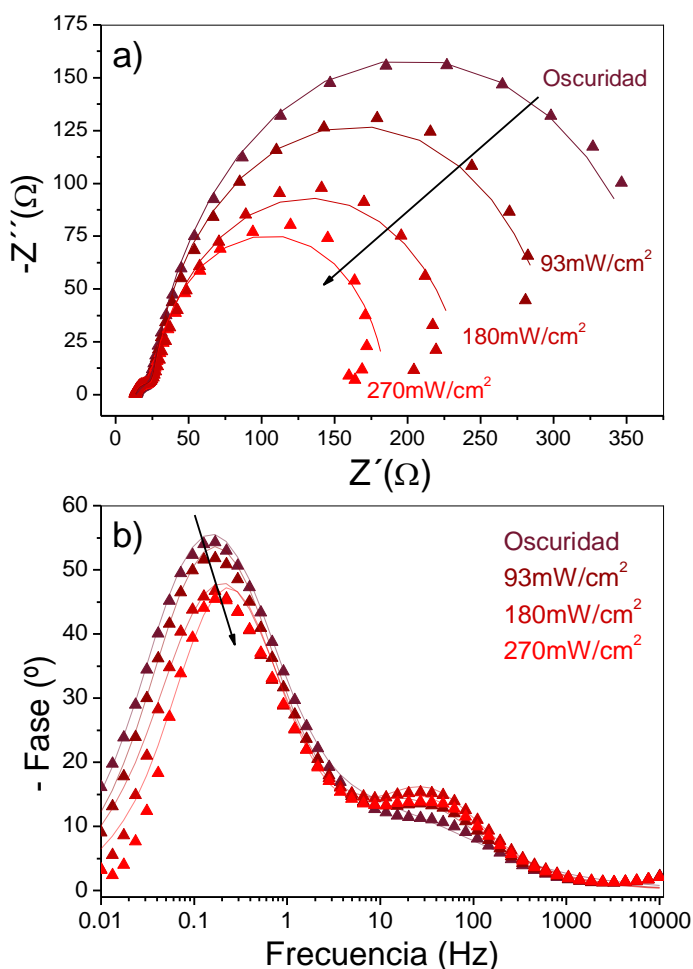


Figura 3.55. Representación de los resultados de EIS para el TiS_3 a $0V$ vs. $Ag/AgCl$ en condiciones de oscuridad y bajo diferentes intensidades de iluminación (mW/cm^2) en forma de diagrama de Nyquist (a) y de Bode (b).

Se observa de manera muy clara una disminución en la resistencia a medida que aumentamos la intensidad de la iluminación. Los resultados de los parámetros del circuito equivalente obtenidos de las simulaciones se presentan en la Tabla 3.4. A medida que se ilumina la muestra con mayores intensidades, varían los valores de los elementos que forman parte del circuito equivalente. En el caso de la capa de *Helmholtz* el cambio es apenas perceptible y está dentro del error experimental, sin embargo, en la región de carga espacial la disminución muy significativa a medida que se intensifica la iluminación.

De esta manera vemos una dependencia total de la iluminación con el proceso de transferencia de carga del semiconductor. La disminución de la fase en el diagrama de Bode nos dice que disminuye la capacidad ligeramente debido a que al iluminar se produce un ligero desdoblamiento de las bandas, proceso que podemos ver dibujado en un esquema más adelante en la figura 3.61.

En la figura 3.56 vemos los resultados obtenidos a polarización de $0.1V$ vs. $Ag/AgCl$. El proceso limitante que antes se presentaba a $\sim 0.1Hz$ ahora se desplaza a frecuencias más altas, de manera que mediante el diagrama de Bode es ya casi imperceptible la distinción de los dos procesos. En el diagrama de Nyquist observamos un semicírculo achatado debido posiblemente a la presencia de dos procesos prácticamente solapados.

En este caso vemos un desplazamiento en la velocidad de la reacción en el diagrama de Bode al iluminar la muestra (flecha negra). Esto nos dice que el proceso se hace más rápido bajo iluminación. Después, se observa una disminución de la altura del pico al aumentar la intensidad de la iluminación, que está relacionada con una disminución en la capacidad. Simulando el circuito anteriormente presentado, se obtienen los resultados que vemos en la Tabla 3.4.

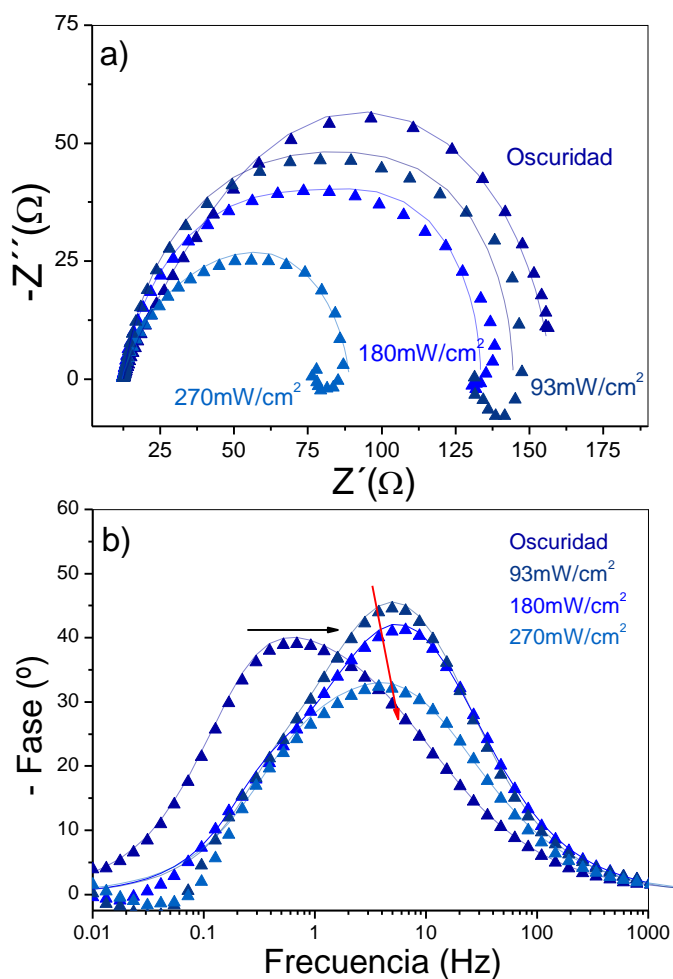


Figura 3.56. Representación de los resultados de EIS para el TiS_3 0.1V vs. Ag/AgCl en oscuridad y bajo diferentes intensidades de iluminaciones en forma de diagrama de Nyquist (a) y de Bode (b).

A este potencial de polarización y al igual que a 0V vs. Ag/AgCl, el cambio más significativo se observa en la región de carga espacial del semiconductor. En el diagrama de Nyquist vemos también como el semicírculo se va cerrando al iluminar con mayor intensidad haciendo que pase de 128 hasta 61 Ω , lo que significa que la resistencia disminuye de manera significativa con la intensidad de iluminación.

Al polarizar hasta $0.2V$ vs. $Ag/AgCl$ (figura 3.57) vemos como los procesos implicados suceden al mismo tiempo y por tanto se observan a la misma frecuencia ($\sim 30Hz$) por lo que resulta casi imposible distinguirlos en el Bode y muy difícil simularlos en el circuito anterior. En términos generales, se observa una clara disminución de la resistencia y de la fase con la intensidad de la iluminación.

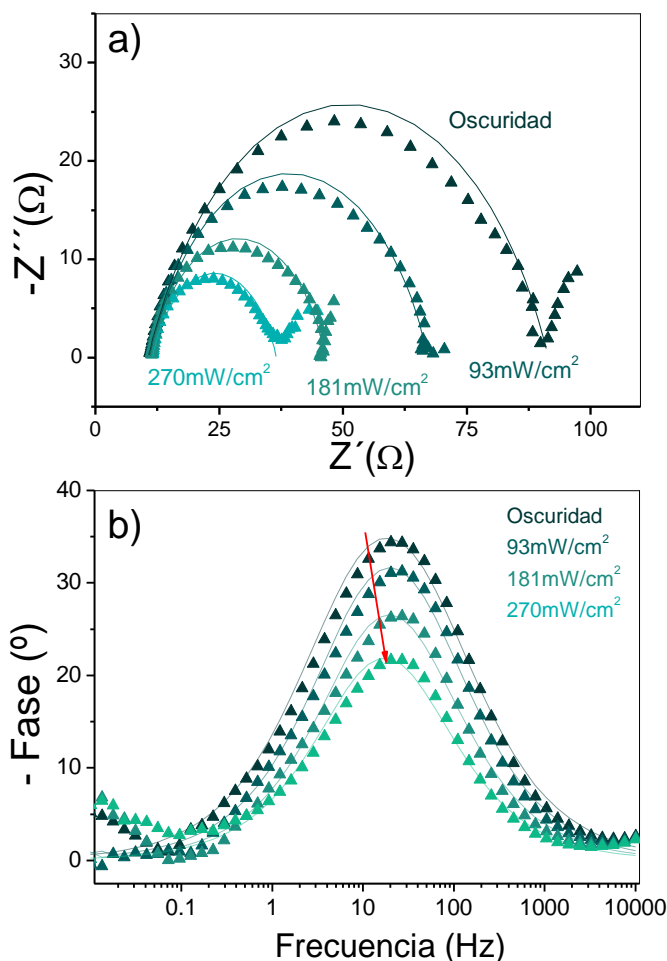


Figura 3.57. Representación de los resultados de EIS para el TiS_3 a $0.2V$ vs. $Ag/AgCl$ en oscuridad y bajo diferentes intensidades de iluminación en forma de diagrama de Nyquist (a) y de Bode (b).

En este caso no se observa un cambio significativo en la frecuencia de la aparición del proceso al iluminar el material, de lo que podemos deducir que a

mayor iluminación existe mayor transferencia de carga (menor resistencia y capacidad) pero que la velocidad del proceso se mantiene. Para obtener los valores de los elementos en los dos procesos, se ha hecho un ajuste más exhaustivo utilizando el diagrama de Nyquist, el cual vemos en la figura 3.58 con las diferentes simulaciones que se han hecho para determinar todos los elementos del circuito eléctrico. Se ha hecho este tipo de simulación para las medidas en oscuridad y bajo iluminación. Sin embargo, en condiciones de máxima iluminación no se han podido diferenciar y simular los dos procesos por lo que se ha presentado uno solo.

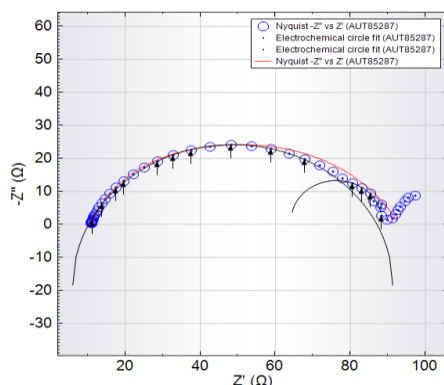


Figura 3.58. Muestra del análisis realizado con Nova 1.11 de EIS a polarización 0.2V en oscuridad de TiS_3 simulando los dos procesos mediante los dos semicírculos.

Se ha utilizado un elemento *Warburg* (W) asociado con procesos de difusión, observables en forma de línea recta con un ángulo de aproximadamente 45° desde el final del semicírculo^{73,74}. Es probable que este efecto de difusión se deba a la alta velocidad de la reacción a este potencial de polarización. El circuito quedaría como el presentado en la figura 3.59.

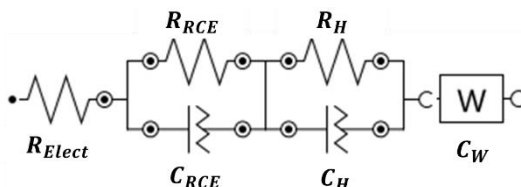


Figura 3.59. Circuito equivalente utilizado para la simulación de los procesos de transferencia de carga para TiS_3 a potencial de polarización de 0.2Vvs.Ag/AgCl.

Donde C_w sería la capacidad asociada al elemento *Warburg*, cuyo valor será despreciable en este caso al no reportarnos información relacionada con el proceso de transferencia de carga que estamos estudiando.

En la tabla 3.4 vemos el resultado de estas simulaciones, donde partimos de una resistencia en oscuridad ya muy pequeña de 69Ω , que una vez que comenzamos a iluminar se reduce hasta 22Ω .

V vs. Ag/AgCl	Condiciones (mW/cm ²)	$R_{RCE}(\Omega)$ ± 1	$C_{RCE}(\text{mF})$ ± 0.05	$R_H(\Omega)$ ± 1	$C_H(\text{mF})$ ± 0.05
0	Oscuridad	348	12.20	15	0.84
	Luz 93	271	12.62	15	0.67
	Luz 181	191	12.91	16	0.64
	Luz 270	140	12.11	17	0.62
0.1	Oscuridad	128	7.21	19	4.73
	Luz 93	111	5.37	17	1.55
	Luz 181	105	2.55	17	1.15
	Luz 270	61	3.01	16	1.45
0.2	Oscuridad	67	0.40	16	2.07
	Luz 93	42	0.41	15	2.03
	Luz 181	26	0.42	10	1.64
	Luz 270	13	0.61	10	--

Tabla 3.4. Datos obtenidos de la simulación de los resultados obtenidos mediante EIS a una muestra de TiS_3 sulfurada a 500°C bajo condiciones de polarización en luz y en oscuridad.

Estos resultados se han representado de forma gráfica para ver si existe alguna tendencia en la figura 3.60. Los triángulos corresponden a las resistencias de región de carga espacial y las circunferencias a las asociadas a la doble capa de *Helmholtz*. Como puede observarse existe una tendencia decreciente en las resistencias de la zona de carga espacial R_{RCE} con el potencial y con la iluminación a un potencial constante. Por otra parte, R_H no parece verse afectada por la iluminación, presentando variaciones que podrían entrar en el error experimental a 0 y 0.1 vs. Ag/AgCl , pero si disminuye a 0.2 V vs. Ag/AgCl .

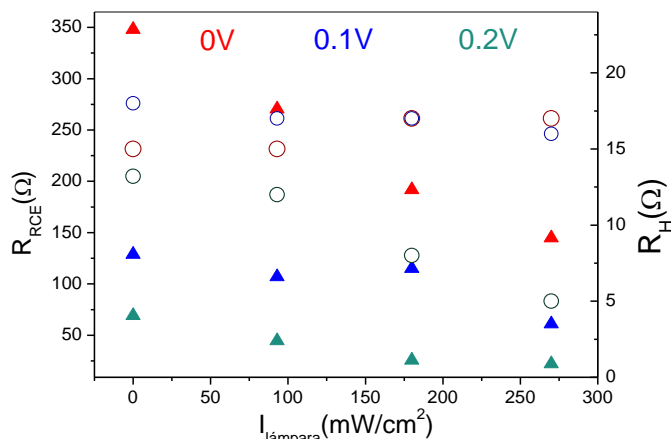


Figura 3.60. Resistencias de la región de carga espacial (triángulos) y de la doble capa de Helmholtz (circunferencias) en función de la intensidad de la iluminación.

En la figura 3.61 se ve un esquema de la capa de empobrecimiento y la doble capa de Helmholtz al poner en contacto el TiS_3 con el electrolito (a), al polarizar anódicamente en la oscuridad (b) y al polarizar e iluminar el sistema (c). En el último caso, se produce una disminución del doblado de las bandas y por ello un decrecimiento en la capacidad, y al producirse los pares electrón-hueco una disminución de la resistencia del proceso. Este diagrama explicaría los procesos físico-químicos anteriormente explicados.

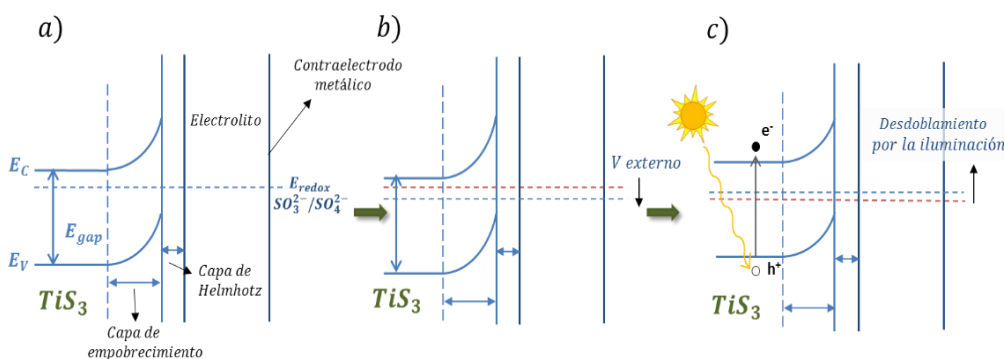


Figura 3.61. Esquema de la interface semiconductor-electrolito $TiS_3/NaSO_3$ pH=9.5. La capa de empobrecimiento es la región de carga espacial. a) Situación de equilibrio. b) Situación de polarización. c) Polarización e iluminación de la muestra. Las líneas discontinuas rojas significan la posición anterior del nivel de Fermi.

A partir de los diagramas de Nyquist y de la frecuencia en el punto de máxima impedancia capacitiva se puede determinar la constante de decaimiento y el coeficiente de difusión aparente, los cuales se presentan en la tabla 3.5. Estos valores se han calculado en situación de máxima iluminación, y se observa que el tiempo de decaimiento disminuye 2 órdenes de magnitud con el aumento del potencial de polarización, en consecuencia el coeficiente de difusión aparente aumenta del mismo modo.

E /V vs.Ag/AgCl	$f_{max} (s^{-1})$ ± 0.05	$\tau_D (s)$ ± 0.05	$D_{ap} (10^{-15} m^2 s^{-1})$ ± 0.05	$k_{tc} (s^{-1})$ ± 0.05	$k_{rec} (s^{-1})$ ± 0.05
0	0.08	11.18	2.65	0.56	$7.50 \cdot 10^{-11}$
0.1	0.62	0.60	19.02	10.06	$5.67 \cdot 10^{-10}$
0.2	3.53	0.02	147.70	60.24	$1.36 \cdot 10^{-9}$

Tabla 3.5. Resultados de los cálculos de frecuencia máxima, tiempo de decaimiento, coeficiente de difusión aparente y constantes cinéticas para el TiS_3 a diferentes polarizaciones y bajo condiciones de iluminación.

Por último, se ha utilizado la aproximación de L. M. Peter^{91, 104} explicada en el capítulo 2 para determinar las constantes de velocidad de la transferencia de carga y de una posible reacción de recombinación de portadores cuyos valores se muestran también en la tabla 3.5. Se puede observar un aumento de 2 órdenes de magnitud en ambas constantes según se aumenta el potencial de polarización de 0 hasta $0.2V vs. Ag/AgCl$, es decir, la velocidad de la transferencia de carga se hace mucho más rápida. Un efecto similar se produce en la velocidad de la recombinación. Sin embargo, hay que destacar que la velocidad de la recombinación es despreciable frente a la de la transferencia de carga, $k_{tc} \gg k_{rec}$ y que k_{tc}/k_{rec} aumenta con el potencial de polarización de modo que a $0.2V vs. Ag/AgCl$ $k_{tc}/k_{rec} \cong 6$, es decir, la velocidad de k_{tc} crece más con el potencial que k_{rec} .

Conclusiones

- Se ha determinado la energía de banda prohibida del TiS_3 por medidas de absorción óptica en películas delgadas y en volumen, obteniéndose dos transiciones directas en torno a $1.0eV$ y $1.4eV$ que coinciden con las obtenidas mediante respuesta espectral en fotocorrientes: $1.0eV$ y $\sim 1.29eV$. La transición de $1.0eV$ coincide con los datos experimentales publicados anteriormente y con los datos teóricos que se han obtenido en colaboración con otros grupos de investigación.

- Se han obtenido muestras fotoactivas de TiS_3 con fotopotenciales del orden de $\sim 45mV$ en circuito abierto, de cuya respuesta temporal se ha determinado un tiempo de respuesta de $80 \pm 30s$ que se atribuye a la presencia de estados en los que los huecos h^+ pueden quedar atrapados.

- Se ha determinado la influencia de la morfología en la respuesta en fotocorriente del material frente a diferentes potenciales de polarización.

- Se han obtenido intensidades de fotocorrientes reproducibles del orden de mA . De la forma de la curva $I - V$ se ha propuesto la existencia de estados superficiales que actúan como centros de recombinación de portadores que son efectivos (más accesibles) a potenciales de polarización $V > 0.4V$ vs. $Ag/AgCl$.

- Se ha determinado el $V_{onset} TiS_3 = -0.2V$ vs. $Ag/AgCl$.

- Se ha medido por primera vez de forma fiable el potencial de banda plana del TiS_3 ya que coincide con los datos de la función de trabajo publicados anteriormente. El potencial de banda plana determinado es $V_{bp} TiS_3 = -0.68 \pm 0.01V$ vs. $Ag/AgCl$ o $-0.48 \pm 0.01V$ vs. NHE .

- Se ha determinado por primera vez la posición de los niveles de energía de la interfase TiS_3/SO_3^{2-} a partir del V_{bp} y la energía de banda prohibida aquí calculada, y se concluye que es adecuada termodinámicamente para la reducción del agua hasta hidrógeno.

- Se ha investigado la interfase TiS_3/SO_3^{2-} mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica *EIS* y se ha establecido como proceso limitante de la reacción la transferencia de carga en la zona de decaimiento del semiconductor.

- Mediante *EIS* y utilizando una aproximación mediante circuitos equivalentes, se han determinado constantes cinéticas de la reacción de transferencia de carga, estableciendo su dependencia con el potencial de polarización, y además que a los potenciales de polarización estudiados (0, 0.1 y 0.2V vs. *Ag/AgCl*) no existen apenas procesos de recombinación que interfieran en la reacción de evolución de hidrógeno.

- Se ha fotogenerado y cuantificado por primera vez hidrógeno en una celda fotoelectroquímica utilizando TiS_3 como fotoelectrodo, alcanzándose eficiencias de conversión de energía de ~7%.

- Se ha demostrado la viabilidad del TiS_3 para fotogenerar hidrógeno siendo las condiciones más favorables para optimizar la reacción a pH básico, en medio acuoso Na_2SO_3 0.5M y a temperatura de sulfuración de 500°C.

Bibliografía

- (1) Rao, C. N. R.; Pisharody, K. P. R. Transition Metal Sulfides. *Prog. Solid State Chem.* **1976**, *10*, Part 4, 207–270.
- (2) Grimmeiss, H. G.; Rabenau, A.; Hahn, H.; Ness, P. Über Elektrische Und Optische Eigenschaften Einiger Chalkogenide von Elementen Der IV. Nebengruppe. *Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1961**, *65*, 776–783.
- (3) Haraldsen, H.; Kjekshus, A.; Røst, E.; Steffensen, A.; Munch-Petersen, J. On the Properties of TiS_3 , ZrS_3 , and HfS_3 . *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1283–1292.
- (4) Furuseth, S.; Brattås, L.; Kjekshus, A.; Andresen, A. F.; Fischer, P. On the Crystal Structures of TiS_3 , ZrS_3 , ZrSe_3 , ZrTe_3 , HfS_3 , and HfSe_3 . *Acta Chem. Scand.* **1975**, *29a*, 623–631.
- (5) Galliardt, D. W.; Nieveen, W. R.; Kirby, R. D. Lattice Properties of the Linear Chain Compound TiS_3 . *Solid State Commun.* **1980**, *34*, 37–39.
- (6) Endo, K.; Ihara, H.; Watanabe, K.; Gonda, S.-I. XPS Study on Valence Band Structures of Transition-Metal Trisulfides, TiS_3 , NbS_3 , and TaS_3 . *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 215–218.
- (7) Jandl, S.; Deslandes, J.; Banville, M. Infrared Spectra of TiS_3 . *Infrared Phys.* **1982**, *22*, 327–329.
- (8) Brattås, L.; Kjekshus, A.; Krogh-Moe, J.; Songstad, J.; Pilotti, Å. On the Properties of Compounds with the ZrSe_3 Type Structure. *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3441–3449.
- (9) Wilson, J. A. Bands, Bonds, and Charge-Density Waves in the NbSe_3 Family of Compounds. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 6456–6468.
- (10) Endo, K.; Ihara, H.; Watanabe, K.; Gonda, S.-I. XPS Study of One-Dimensional Compounds: TiS_3 . *J. Solid State Chem.* **1982**, *44*, 268–272.
- (11) Ferrer, I. J.; Ares, J. R.; Clamagirand, J. M.; Barawi, M.; Sánchez, C. Optical Properties of Titanium Trisulphide (TiS_3) Thin Films. *Thin Solid Films* **2013**, *535*, 398–401.

- (12) Finkman, E.; Fisher, B. Electrical Transport Measurements in TiS₃. *Solid State Commun.* **1984**, *50*, 25–28.
- (13) Hsieh, P.-L.; Jackson, C. M.; Grüner, G. Disorder Effects in the Linear Chain Compound TiS₃. *Solid State Commun.* **1983**, *46*, 505–507.
- (14) Island, J. O.; Buscema, M.; Barawi, M.; Clamagirand, J. M.; Ares, J. R.; Sánchez, C.; Ferrer, I. J.; Steele, G. A.; van der Zant, H. S. J.; Castellanos-Gomez, A. Ultrahigh Photoresponse of Few-Layer TiS₃ Nanoribbon Transistors. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 641–645.
- (15) Island, J. O.; Barawi, M.; Biele, R.; Almazán, A.; Clamagirand, J. M.; Ares, J. R.; Sánchez, C.; van der Zant, H. S. J.; Álvarez, J. V.; D'Agosta, R.; *et al.* TiS₃ Transistors with Tailored Morphology and Electrical Properties. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2595–2601.
- (16) Tanibata, N.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Improvement of Rate Performance for All-Solid-State Na₁₅Sn₄/Amorphous TiS₃ Cells Using 94Na₃PS₄·6Na₄SiS₄ Glass-Ceramic Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A793–A795.
- (17) Wu, J.; Wang, D.; Liu, H.; Lau, W.-M.; Liu, L.-M. An Ab Initio Study of TiS₃: A Promising Electrode Material for Rechargeable Li and Na Ion Batteries. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 21455–21463.
- (18) J.M Clamagirand; J. R. Ares; M. Barawi; I. J. Ferrer; C. Sánchez. Formation, Morphology and Thermoelectrical Properties of Titanium Trisulfide Films. In; Aalborg, Dinamarca, 2012.
- (19) Gorochoy, O.; Katty, A.; Le Nagard, N.; Levy-Clement, C.; Schleich, D. M. Photoelectrochemical Study of TiS₃ in Aqueous Solution. *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 111–118.
- (20) Ferrer, I. J.; Maciá, M. D.; Carcelén, V.; Ares, J. R.; Sánchez, C. On the Photoelectrochemical Properties of TiS₃ Films. *Energy Procedia* **2012**, *22*, 48–52.
- (21) Biltz, W. Geschichtliche Notiz zur Frage der Giftwirkung kolloider Elemente. *Kolloid-Z.* **1937**, *79*, 222.
- (22) Ma, J.; Liu, X.; Cao, X.; Feng, S.; Fleet, M. E. Bundle of Nanobelts Up to 4 Cm in Length: One-Step Synthesis and Preparation of Titanium Trisulfide (TiS₃) Nanomaterials. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 519–522.

- (23) Quinn, J. A.; Jeannin, P. G. Interfacial Resistance: Diffusion into a Laminar Liquid-Liquid Jet. *Chem. Eng. Sci.* **1961**, *15*, 243–250.
- (24) Denholme, S. J.; Dobson, P. S.; Weaver, J. M. R.; MacLaren, I.; Gregory, D. H. Growth and Characterisation of Titanium Sulphide Nanostructures by Surface-Assisted Vapour Transport Methods; from Trisulphide Ribbons to Disulphide Nanosheets. *Int. J. Nanotechnol.* **2012**, *9*, 23–38.
- (25) Murray, J. L. The S–Ti (Sulfur-Titanium) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1986**, *7*, 156–163.
- (26) Boudaa, F.; Blanchard, N. P.; Descamps-Mandine, A.; Benamrouche, A.; Gendry, M.; Penuelas, J. Structure and Morphology of Ge Nanowires on Si (001): Importance of the Ge Islands on the Growth Direction and Twin Formation. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*.
- (27) I. J. Ferrer; J. R. Ares; Pablo Díaz Chao; C. Sánchez. Growth of TiS₃ Thin Films: Thermoelectric and Structural Characterization. In; Algarve, Portugal., 2007.
- (28) Antonio Pascual Salvador. La Formación de Películas de Sulfurosmetálicos Investigada Mediante Medidas in Situ de Transporte, Universidad Autónoma de Madrid, 2005.
- (29) Reinhard Paul Abendroth. A Thermodynamic Study of the Titanium Sulfides., University of Missouri: Columbia. USA., 1957.
- (30) O'Hare, P. A. G.; Johnson, G. K. Thermochemistry of Inorganic Sulfur Compounds VII. Standard Molar Enthalpy of Formation at 298.15 K, High-Temperature Enthalpy Increments, and Other Thermodynamic Properties to 1100 K of Titanium Disulfide, TiS₂. *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 189–199.
- (31) Glasser, L.; Jenkins, H. D. B. Predictive Thermodynamics for Condensed Phases. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 866–874.
- (32) Gurvich, L. V.; Veyts, I. *Thermodynamic Properties Of Individual Substances: Elements And Compounds*; CRC Press, 1990.
- (33) J. B. Pedley. *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*; Taylor & Francis Group, 1994.
- (34) Shatynski, S. R. The Thermochemistry of Transition Metal Sulfides. *Oxid. Met.* **1977**, *11*, 307–320. b) Jounel, B., Mathieu, J.C., Desre, P., Chaudron, G. (1968) *C. R. Acad. Sci. Paris*, C266 773

- (35) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- (36) Sing, K. S. W. Adsorption Methods for the Characterization of Porous Materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *76–77*, 3–11.
- (37) Shore, L. M.; Tetrick, L. E.; Shore, T. H.; Barksdale, K. Construct Validity of Measures of Becker's Side Bet Theory. *J. Vocat. Behav.* **2000**, *57*, 428–444.
- (38) Zhao, X.; Wei, L.; Julson, J.; Qiao, Q.; Dubey, A.; Anderson, G. Catalytic Cracking of Non-Edible Sunflower Oil over ZSM-5 for Hydrocarbon Bio-Jet Fuel. *New Biotechnol.* **2015**, *32*, 300–312.
- (39) Ferrer, I. J.; Nevskaya, D. M.; de las Heras, C.; Sánchez, C. About the Band Gap Nature of FeS₂ as Determined from Optical and Photoelectrochemical Measurements. *Solid State Commun.* **1990**, *74*, 913–916.
- (40) Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **1968**, *3*, 37–46.
- (41) Kubelka, P. Die Dampfdruckisotherme und die submikroskopische Struktur der aktiven Kohle. *Kolloid-Z.* **1931**, *55*, 129–143.
- (42) Khumalo, F. S.; Hughes, H. P. Reflection Spectroscopy of ZrSe₃-Type Family of Layer Compounds in the Vacuum Ultraviolet Region. *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 2078–2088.
- (43) Allen J Bard; Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- (44) Finklea, H. O. Photoelectrochemistry: Introductory Concepts. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 325.
- (45) Roel Van de Krol; Michael Grätzel. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*; 2012th ed.; Electronic Materials: Science & Technology.
- (46) Grimes, C.; Varghese, O.; Ranjan, S. *Light*; 2008 edition.; Springer: New York, 2007.
- (47) Gerischer, H. The Role of Semiconductor Structure and Surface Properties in Photoelectrochemical Processes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *150*, 553–569.

- (48) Memming, R. *Semiconductor Electrochemistry*; 1 edition.; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 2001.
- (49) Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*; CRC Press, 1985.
- (50) Nevskaya, D. M.; Ferrer, I. J.; Sánchez, C. Open Circuit Photopotentials in N-FeS₂ Natural Single-Crystal/aqueous Electrolyte Junctions. *Sol. Energy Mater.* **1991**, 22, 127–135.
- (51) Zhou, M.; Lou, X. W. (David); Xie, Y. Two-Dimensional Nanosheets for Photoelectrochemical Water Splitting: Possibilities and Opportunities. *Nano Today* **2013**, 8, 598–618.
- (52) Seol, M.; Jang, J.-W.; Cho, S.; Lee, J. S.; Yong, K. Highly Efficient and Stable Cadmium Chalcogenide Quantum Dot/ZnO Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 184–189.
- (53) Liu, M.; Snapp, N. de L.; Park, H. Water Photolysis with a Cross-Linked Titanium Dioxide Nanowire Anode. *Chem. Sci.* **2010**, 2, 80–87.
- (54) Shi, J.; Hara, Y.; Sun, C.; Anderson, M. A.; Wang, X. Three-Dimensional High-Density Hierarchical Nanowire Architecture for High-Performance Photoelectrochemical Electrodes. *Nano Lett.* **2011**, 11, 3413–3419.
- (55) Gu, J.; Yan, Y.; Krizan, J. W.; Gibson, Q. D.; Detweiler, Z. M.; Cava, R. J.; Bocarsly, A. B. P-Type CuRhO₂ as a Self-Healing Photoelectrode for Water Reduction under Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 830–833.
- (56) Rodenas, P.; Song, T.; Sudhagar, P.; Marzari, G.; Han, H.; Badia-Bou, L.; Gimenez, S.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; *et al.* Quantum Dot Based Heterostructures for Unassisted Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 176–182.
- (57) Salvador, P. Hole Diffusion Length in n-TiO₂ Single Crystals and Sintered Electrodes: Photoelectrochemical Determination and Comparative Analysis. *J. Appl. Phys.* **1984**, 55, 2977–2985.
- (58) Salvador, P.; Gutiérrez, C.; Campet, G.; Hagenmüller, P. Influence of Mechanical Polishing on the Photoelectrochemical Properties of SrTiO₃ Polycrystalline Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 550–555.

- (59) Li, W.; Da, P.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Lin, X.; Gong, X.; Zheng, G. WO₃ Nanoflakes for Enhanced Photoelectrochemical Conversion. *ACS Nano* **2014**, *8*, 11770–11777.
- (60) Liu, Q.; Lu, H.; Shi, Z.; Wu, F.; Guo, J.; Deng, K.; Li, L. 2D ZnIn₂S₄ Nanosheet/1D TiO₂ Nanorod Heterostructure Arrays for Improved Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 17200–17207.
- (61) Chen, Z.; Dinh, H. N.; Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting*; SpringerBriefs in Energy; Springer New York: New York, NY, 2013.
- (62) Jie, J. S.; Zhang, W. J.; Jiang, Y.; Meng, X. M.; Li, Y. Q.; Lee, S. T. Photoconductive Characteristics of Single-Crystal CdS Nanoribbons. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1887–1892.
- (63) *Photoelectrochemical Water Splitting*; Lewerenz, H.-J.; Peter, L., Eds.; RSC Energy and Environment Series; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2013.
- (64) Henry, C. H. Limiting Efficiencies of Ideal Single and Multiple Energy Gap Terrestrial Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 4494–4500.
- (65) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *38*, 253–278.
- (66) Murphy, A. B.; Barnes, P. R. F.; Randeniya, L. K.; Plumb, I. C.; Grey, I. E.; Horne, M. D.; Glasscock, J. A. Efficiency of Solar Water Splitting Using Semiconductor Electrodes. *Int. J. Hydrog. Energy* **2006**, *31*, 1999–2017.
- (67) Shaner, M. R.; Fountaine, K. T.; Ardo, S.; Coridan, R. H.; Atwater, H. A.; Lewis, N. S. Photoelectrochemistry of Core-shell Tandem Junction N-p+-Si/n-WO₃ Microwire Array Photoelectrodes. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 779–790.
- (68) Hu, S.; Shaner, M. R.; Beardslee, J. A.; Lichterman, M.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S. Amorphous TiO₂ Coatings Stabilize Si, GaAs, and GaP Photoanodes for Efficient Water Oxidation. *Science* **2014**, *344*, 1005–1009.
- (69) Reichman, J. The Current-voltage Characteristics of Semiconductor-electrolyte Junction Photovoltaic Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 574–577.
- (70) Cardon, F.; Gomes, W. P. On the Determination of the Flat-Band Potential of a Semiconductor in Contact with a Metal or an Electrolyte from the Mott-Schottky Plot. *J. Phys. Appl. Phys.* **1978**, *11*, L63.

- (71) Schneemeyer, L. F.; Wrighton, M. S. Flat-Band Potential of N-Type Semiconducting Molybdenum Disulfide by Cyclic Voltammetry of Two-Electron Reductants: Interface Energetics and the Sustained Photooxidation of Chloride. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6496–6500.
- (72) Peter, L. M.; Li, J.; Peat, R. Surface Recombination at Semiconductor Electrodes: Part I. Transient and Steady-State Photocurrents. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *165*, 29–40.
- (73) Orazem, M. E. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2008.
- (74) Macdonald, J. R.; Kenan, W. R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*; 1 edition.; Wiley-Interscience: New York, 1987.
- (75) Gerischer, H. Neglected Problems in the pH Dependence of the Flatband Potential of Semiconducting Oxides and Semiconductors Covered with Oxide Layers. *Electrochimica Acta* **1989**, *34*, 1005–1009.
- (76) Velasco, J. G. *Fotoelectroquímica de semiconductores: Su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar*; Editorial Reverte, 2010.
- (77) Wu, X. C.; Tao, Y. R.; Gao, Q. X. Preparation and Field Emission Properties of Titanium Polysulfide Nanobelt Films. *Nano Res.* **2010**, *2*, 558–564.
- (78) Buehler, N.; Meier, K.; Reber, J. F. Photochemical Hydrogen Production with Cadmium Sulfide Suspensions. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3261–3268.
- (79) Chang, K.; Mei, Z.; Wang, T.; Kang, Q.; Ouyang, S.; Ye, J. MoS₂/Graphene Cocatalyst for Efficient Photocatalytic H₂ Evolution under Visible Light Irradiation. *ACS Nano* **2014**, *8*, 7078–7087.
- (80) Acar, C.; Dincer, I.; Zamfirescu, C. A Review on Selected Heterogeneous Photocatalysts for Hydrogen Production. *Int. J. Energy Res.* **2014**, *38*, 1903–1920.
- (81) Decker, F.; Cattarin, S. PHOTOELECTROCHEMICAL CELLS | Overview. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*; Garche, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2009; pp. 1–9.
- (82) Parkinson, B. On the Efficiency and Stability of Photoelectrochemical Devices. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 431–437.

- (83) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473.
- (84) Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C. C. Photo-Electrochemical Hydrogen Generation from Water Using Solar Energy. Materials-Related Aspects. *Int. J. Hydrog. Energy* **2002**, *27*, 991–1022.
- (85) Li, Z.; Luo, W.; Zhang, M.; Feng, J.; Zou, Z. Photoelectrochemical Cells for Solar Hydrogen Production: Current State of Promising Photoelectrodes, Methods to Improve Their Properties, and Outlook. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 347–370.
- (86) Hodes, G. Photoelectrochemical Cell Measurements: Getting the Basics Right. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1208–1213.
- (87) Chen, Z.; Jaramillo, T. F.; Deutsch, T. G.; Kleiman-Shwarscstein, A.; Forman, A. J.; Gaillard, N.; Garland, R.; Takanabe, K.; Heske, C.; Sunkara, M.; *et al.* Accelerating Materials Development for Photoelectrochemical Hydrogen Production: Standards for Methods, Definitions, and Reporting Protocols. *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 3–16.
- (88) Liu, M.; Snapp, N. de L.; Park, H. Water Photolysis with a Cross-Linked Titanium Dioxide Nanowire Anode. *Chem. Sci.* **2010**, *2*, 80–87.
- (89) Barawi, M.; Flores, E.; Ferrer, I. J.; Ares, J. R.; Sánchez, C. Titanium Trisulphide (TiS₃) Nanoribbons for Easy Hydrogen Photogeneration under Visible Light. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7959–7965.
- (90) Li, W.; Sheng, P.; Feng, H.; Yin, X.; Zhu, X.; Yang, X.; Cai, Q. Stable Core/Shell CdTe/Mn-CdS Quantum Dots Sensitized Three-Dimensional, Macroporous ZnO Nanosheet Photoelectrode and Their Photoelectrochemical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 12353–12362.
- (91) Peter, L. M. Dynamic Aspects of Semiconductor Photoelectrochemistry. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 753–769.
- (92) Lopes, T.; Andrade, L.; Ribeiro, H. A.; Mendes, A. Characterization of Photoelectrochemical Cells for Water Splitting by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 11601–11608.
- (93) Klahr, B.; Gimenez, S.; Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Hamann, T. W. Photoelectrochemical and Impedance Spectroscopic Investigation of Water Oxidation with “Co–Pi”-Coated Hematite Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16693–16700.

- (94) Bisquert, J. Physical Electrochemistry of Nanostructured Devices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *10*, 49–72.
- (95) Gerischer, H. Charge Transfer Processes at Semiconductor-Electrolyte Interfaces in Connection with Problems of Catalysis. *Surf. Sci.* **1969**, *18*, 97–122.
- (96) Bondarenko, A. S.; Ragoisha, G. A. Variable Mott-Schottky Plots Acquisition by Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 845–849.
- (97) Wilson, R. H.; Sakata, T.; Kawai, T.; Hashimoto, K. Analysis of the Transient Response of a Semiconductor-Electrolyte Circuit to a Short Light Pulse: Application to CdSe Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1082–1087.
- (98) Bitterling, K.; Willig, F.; Decker, F. Picosecond Time-Resolved Measurements of Fast Recombination Losses in the Photoresponse of Semiconductor/liquid Junction Cells. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *228*, 29–44.
- (99) Kenyon, C. N.; Ryba, G. N.; Lewis, N. S. Analysis of Time-Resolved Photocurrent Transients at Semiconductor/liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12928–12936.
- (100) Bisquert, J.; Cendula, P.; Bertoluzzi, L.; Gimenez, S. Energy Diagram of Semiconductor/Electrolyte Junctions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 205–207.
- (101) Castro, E. B.; de Giz, M. J.; Gonzalez, E. R.; Vilche, J. R. An Electrochemical Impedance Study on the Kinetics and Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction on Nickel Molybdenite Electrodes. *Electrochimica Acta* **1997**, *42*, 951–959.
- (102) Aroutiounian, V. M.; Arakelyan, V. M.; Shahnazaryan, G. E.; Stepanyan, G. M.; Turner, J. A.; Kocha, S. S. Investigations of the Fe_{1.99}Ti_{0.01}O₃–electrolyte Interface. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1999–2005.
- (103) Boudjemaa, A.; Boumaza, S.; Trari, M.; Bouarab, R.; Bouguelia, A. Physical and Photo-Electrochemical Characterizations of A-Fe₂O₃. Application for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 4268–4274.
- (104) Ponomarev, E. A.; Peter, L. M. A Generalized Theory of Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS). *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 219–226.



CAPÍTULO 4

SULFURO DE PALADIO. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
UTILIZACIÓN COMO ELECTRODO EN CELDAS DE
FOTOGENERACIÓN DE HIDRÓGENO.

Contenido

4.1. Fabricación de los electrodos.....	199
4.1.2. Evaporación de las películas de Paladio y Sulfuración de las muestras	199
4.2. Caracterización estructural, eléctrica y morfológica del PdS.....	201
4.2.1. Caracterización estructural mediante difracción de Rayos X	201
4.2.2. Caracterización de las propiedades de transporte	203
4.2.3. Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	204
4.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido. SEM-FEG.....	204
4.2.5. Microscopia de Fuerzas Atómicas. AFM	206
4.3. Estudio de la Energía de banda prohibida del PdS mediante espectroscopia óptica.....	207
4.3.1. Determinación de la Energía de banda prohibida del PdS a 350°C	208
4.3.2. Determinación de la longitud de penetración de la luz	210
4.4. Propiedades electroquímicas del Sulfuro de Paladio.....	211
4.4.1. Potencial en circuito abierto y potencial de reposo. Fotopotencial	212
4.4.2. Fotocorriente frente al potencial de polarización	216
4.5. Determinación de la posición de las bandas de valencia y conducción en el diagrama de Energía.....	220
4.6. Fotogeneración de hidrógeno a partir de medidas de fotoelectroquímica	224
4.6.1. Eficiencia del proceso de fotogeneración	227

4.6.2. Estabilidad de los electrodos con respecto al tiempo	228
4.7. Estudio de la interfase PdS/electrolito por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	230
4.8. Crecimiento de sulfuro de paladio a diferentes temperaturas. Influencia de la aparición de nuevas especies en las propiedades de fotogeneración	236
4.8.1. Crecimiento de los materiales y caracterización estructural y morfológica.....	237
4.8.2. Fotogeneración de hidrógeno utilizando muestras de PdS crecidas a 450 y 500°C.....	241
Realizaciones y Conclusiones	245
Bibliografía.....	246

EL Sulfuro de paladio (PdS) es un material semiconductor que cristaliza en el sistema tetragonal, dentro del grupo cristalográfico $P42/m$. Posee una estructura cúbica con unos parámetros de red tabulados del valor de $(a = 3.890)^{1,2}$. En la figura 4.1 puede verse un esquema de la estructura del PdS desde diferentes ángulos.

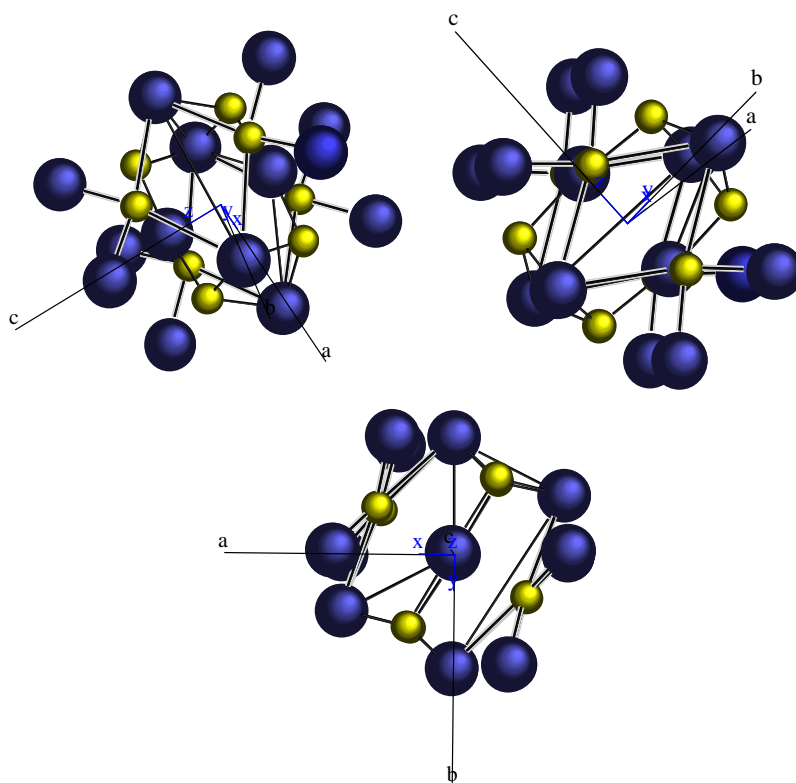


Figura 4.1. Representación de la estructura del Sulfuro de paladio desde diferentes ángulos. Las esferas azules representan los átomos de paladio y las amarillas el azufre.

Consta de dos transiciones directas, una a 1.45eV y otra a 1.7eV ³ y un coeficiente de absorción óptico del orden de $\sim 10^5\text{ cm}^{-1}$ para longitudes de onda menores de 620nm ⁴, propiedades que le confieren la posibilidad de ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas⁴ y fotoelectroquímicas⁵. Exhibe además buenas propiedades de transporte ($S \sim 200 \pm 30\mu\text{V/K}$; $\rho = (6.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$)^{3,4,6} que lo convierten en un buen candidato para ser utilizado en dispositivos termoeléctricos^{7,8}. Actualmente algunos sulfuros de paladio (PdS , PdS_2) son utilizados en aplicaciones industriales debido a su actividad cinética en diferentes procesos⁹⁻¹¹, sobre todo para aplicaciones catalíticas selectivas en compuestos orgánicos de funcionalidades múltiples^{12 13}.

A pesar de sus múltiples aplicaciones, desde un punto de vista científico para el amplio conocimiento de sus propiedades, se trata de un material escasamente estudiado.

La primera investigación encontrada acerca del PdS data de 1937 realizada por *T. F. Gaskell*¹⁴ donde el autor estudia la cristalografía y los parámetros de red. El siguiente trabajo que se encuentra publicado se remonta hasta 1971, donde *Bither et al*¹⁵ hacen un trabajo acerca de la síntesis de los sulfuros de paladio y sus propiedades estructurales. En este trabajo, el PdS es sintetizado a alta presión y temperaturas por encima de 600°C . Los primeros trabajos donde se publican resultados de medidas fotoelectroquímicas del PdS datan de 1987 donde *Folmer, Turner y Parkinson*¹⁶ publican resultados de fotocorrientes muy pequeñas que representan en unidades arbitrarias pero que le confieren al material un comportamiento de semiconductor con conductividad de tipo n . Aproximan, además, con estas medidas de fotorespuesta una energía de banda prohibida de alrededor de 2eV , pero deducen que dado el ruido que acompaña a estas medidas y el color metálico de los cristales de PdS su valor es probablemente menor. Además determinan, sin especificar las condiciones, un potencial de banda plana (V_{bp}) en valores de $-1.3\text{ V}(SCE)$.

Desde los trabajos de *Folmer* hasta la actualidad no se han encontrado más trabajos en los cuales se utilice el *PdS* en solitario como fotoelectrodo en celdas fotoelectroquímicas. Si se han encontrado por otra parte, trabajos recientes donde se combina el *PdS* con *CdS* y platino para aplicaciones de fotocátalisis^{17,18}. En el trabajo más reciente de *PdS* publicado en 2015, se fabrican nanofibras de un material combinado *PdS/ZnS* dopadas con *N* y *P* para su uso en fotodescomposición de residuos¹⁹. Parece que las propiedades fotocatalíticas del *PdS* están despertando interés recientemente similar al que despertó para proponer su investigación en esta tesis.

Por último, no se han encontrado trabajos publicados donde se posicionen los niveles de energía del *PdS*, se obtenga hidrógeno fotogenerado en celda fotoelectroquímica utilizando *PdS* como fotoelectrodo, ni cálculos cinéticos de dicho proceso mediante *EIS* precedentes a esta tesis doctoral.

4.1. Fabricación de los electrodos

4.1.2. Evaporación de las películas de Paladio y Sulfuración de las muestras

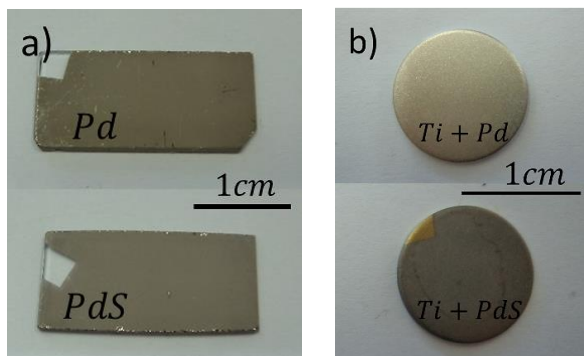
Para llevar a cabo la evaporación de las películas de paladio se ha utilizado una evaporadora con cañón de electrones. El espesor elegido para las películas de paladio es de unos 100nm , ya que en trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio se ha demostrado que espesores mayores de 100nm de paladio dan lugar a volúmenes de *PdS* en las muestras que provocan una pérdida en la eficiencia de las propiedades fotoelectroquímicas del material debido a recombinaciones de los electrones^{20, 6}. Estas películas se han depositado en dos tipos de sustratos, de titanio y de cuarzo. Los sustratos de titanio se han utilizado para las medidas de fotogeneración de hidrógeno y caracterización electroquímica, ya que es necesario un sustrato con contacto eléctrico. Los de cuarzo serán utilizados para las medidas

de espesor y propiedades ópticas y de transporte eléctrico como coeficiente Seebeck y resistividad. Una vez evaporadas las películas, su espesor se ha medido utilizando el perfilómetro. El espesor medio de las películas después de medir varias de ellas y diferentes zonas es de $110 \pm 10 \text{ nm}$. Las muestras se han metido en unas ampollas de vidrio con azufre y se ha hecho vacío de $\sim 10^{-5} \text{ Torr}$. Después, se han metido en un horno y se han calentado a diferentes temperaturas (350, 450 y 500°C). La mayor parte de la investigación se ha hecho con muestras sulfuradas a 350°C ya que en anteriores trabajos se ha optimizado esa temperatura para la obtención del material sin la formación de especies secundarias²⁰. El proceso de sulfuración se ha llevado a cabo calentando la muestra hasta una temperatura de 350°C a un ritmo de $175^\circ\text{C}/h$ y se ha mantenido durante 20 horas.

Se ha observado además que una temperatura de sulfuración más alta o mayores tiempos no le confieren al material mejores propiedades de transporte, sino únicamente un aumento del tamaño de cristal⁷.

Al final de este capítulo se presentan algunos experimentos que se han realizado con muestras sulfuradas hasta 450°C y 500°C para estudiar el efecto de la composición en el tamaño de cristalito y en la presencia de especies secundarias que puedan influir en el proceso de fotogeneración de hidrógeno.

En la figura 4.2b se puede observar una de las muestras con sustrato de titanio antes y después de la sulfuración. Este proceso de sulfuración se ha ido optimizado en los diferentes trabajos que se han realizado en el laboratorio a lo largo de los años^{21, 22, 7}.



4.2. a) Muestras de Pd y PdS en lámina delgada sobre vidrio b) Muestras Pd y PdS en lámina delgada sobre discos de titanio.

Una vez sulfuradas las películas se ha determinado el valor de su espesor en $\sim 350 \pm 10 \text{ nm}$. Para realizar estas medidas se han utilizado las muestras con substratos de cuarzo (figura 4.2 a).

4.2. Caracterización estructural, eléctrica y morfológica del PdS

Con el objetivo de determinar la estructura, morfología y composición de las muestras sintetizadas antes de ser medidas, se han utilizado diversas técnicas.

4.2.1. Caracterización estructural mediante difracción de Rayos X

La caracterización estructural y composicional se ha hecho mediante difracción de rayos X. Esta caracterización se realiza a dos niveles diferentes: a nivel cualitativo, es decir, la identificación de las fases existentes en las láminas, y a nivel cuantitativo para obtener los tamaños de cristalito y los parámetros de la fase presente en las películas.

En la figura 4.3 se encuentran los diagramas de difracción de las láminas de paladio depositadas sobre discos de titanio antes y después del proceso de sulfuración a 350°C .

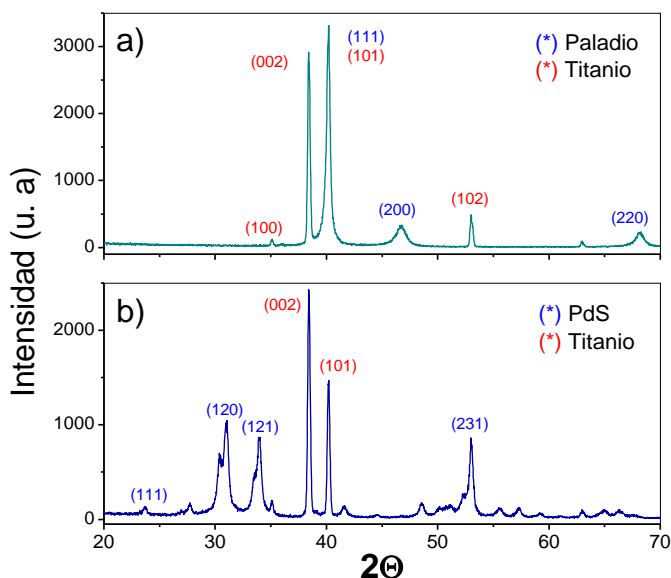


Figura 4.3. Difractograma de Rayos-X de las muestras de paladio sobre sustratos de titanio (100nm) antes (a) y después (b) de la sulfuración a 350°C.

Se observa que en ambos casos aparecen los picos debidos al sustrato de titanio. En la figura 4.3a, correspondiente a las láminas de paladio sin sulfurar, se pueden identificar los picos debidos al paladio metálico de estructura cúbica tipo $Fm3m$ de acuerdo con el patrón *JCPDS – ICDD 46 – 1043*. En la 4.3b estos picos desaparecen y aparecen picos de *PdS* identificados como una fase tetragonal de tipo $p42/m$ de *PdS* relacionado con el patrón *JCPDS – ICDD 78 – 0206*, debido al proceso de sulfuración de la película. Además, la intensidad relativa de los picos refleja la estructura policristalina de la lámina. Estos resultados son acordes con los publicados por nuestro grupo en series de películas delgadas^{3,4}.

A partir del análisis cuantitativo se obtienen los valores del tamaño de cristalito y los parámetros de red. En la película de *Pd* el tamaño de cristalito se ha calculado a partir del pico (111) obteniéndose un valor de $14 \pm 2\text{nm}$, y el parámetro de red determinado experimentalmente es $a = 3.90 \pm 0.01\text{\AA}$ valor que resulta ligeramente mayor al tabulado ($a = 3.890$)¹.

Con respecto a la película que ha sido sulfurada a 350°C el tamaño de cristal se estima del pico (210) y resulta un valor de $30 \pm 2\text{nm}$. Los parámetros de red obtenidos son $a = b = 6.30 \pm 0.01 \text{ \AA}$ y $c = 6.73 \pm 0.01 \text{ \AA}$, los cuales, dentro del rango marcado por el error, están de acuerdo con los valores indicados por el patrón de difracción¹ y con los obtenidos en nuestro laboratorio anteriormente⁷.

4.2.2. Caracterización de las propiedades de transporte

En las películas preparadas sobre cuarzo se ha medido la resistividad (ρ) y el coeficiente Seebeck (S), mostrando valores de $(6 \pm 1) \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ y $5.9 \pm 0.5 \mu\text{V/K}$ respectivamente. Estos valores concuerdan con los publicados previamente⁴. En la figura 4.4a observamos la medida del coeficiente Seebeck para las películas de Pd y PdS .

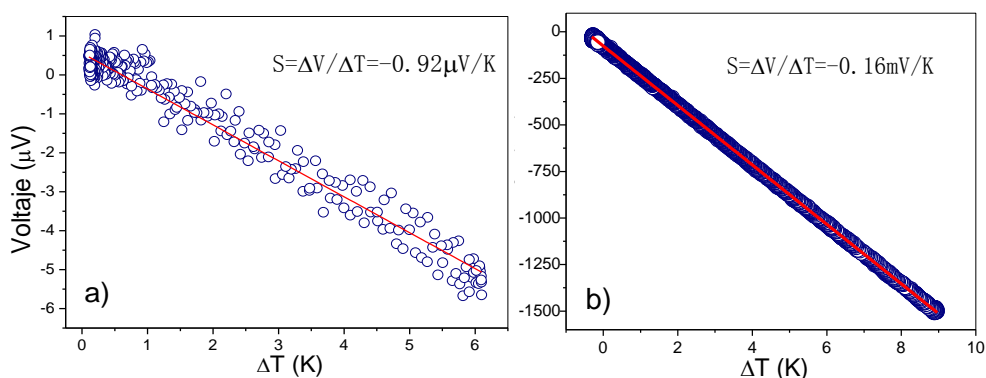


Figura 4.4. Resultado de medidas en las películas delgadas de paladio (a) y Sulfuro de Paladio (b) para la obtención del coeficiente Seebeck.

Una vez sulfuradas las películas, la resistividad media es de $\rho = 0.16 \pm 0.01 \Omega\text{cm}$ y el coeficiente Seebeck de $S = -160 \pm 1 \mu\text{V/K}$ (Figura 4.4b). Estos valores confirman la sulfuración de la película, ya que tanto la resistividad como el coeficiente Seebeck ha tornado a valores más propios de materiales semiconductores que metálicos. Además, el coeficiente Seebeck confirma que la conductividad del PdS es de tipo n , al ser este de signo negativo, según el criterio de *Telkes*²³. El coeficiente Seebeck de este material es suficientemente alto como

para conferirle propiedades atractivas en el campo de la termoelectricidad, las cuales han sido estudiadas a fondo en nuestro laboratorio en otros trabajos⁸.

4.2.3. Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

El análisis de composición se ha llevado a cabo con *EDX*. De acuerdo con las medidas realizadas, y haciendo un promedio de las mismas en tres zonas distintas de cada muestras (ver protocolo en el capítulo de técnicas experimentales), podemos decir que en las muestras sintetizadas a 350°C existe una relación estequiometría $\text{S}/\text{Pd} = 1.14 \pm 0.05$. Dicha relación confirma la formación de PdS , ya que mediante difracción de rayos X no observamos tampoco la presencia de S_2 molecular o de otras posibles especies como PdS_2 o TiS_x .

4.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido. SEM-FEG

Para conocer a fondo la morfología del material se han utilizado diferentes microscopios. En primer lugar se han tomado imágenes con un microscopio *SEM* a distintos aumentos y cómo podemos observar en la figura 4.5 el PdS presenta una morfología rugosa que podría ser comparada con los corales formados por la naturaleza en los arrecifes. Esta morfología le confiere al material una alta superficie específica lo cual puede resultar muy útil para las aplicaciones fotocatalíticas, ya que a mayor superficie de contacto mayor eficiencia.

A partir de las imágenes se puede hacer una estimación del tamaño de grano de las películas. Para ello además utilizaremos las imágenes obtenidas con el microscopio de efecto campo *FEG* el cual proporciona unas fotografías de mayor resolución (figura 4.6). Podrían considerarse diferentes tamaños de grano, ya que aparecen unas esferas más grandes que otras, pero en general se puede asumir que estas esferas se encuentran en un rango de entre 500 nm y $1\text{ }\mu\text{m}$.

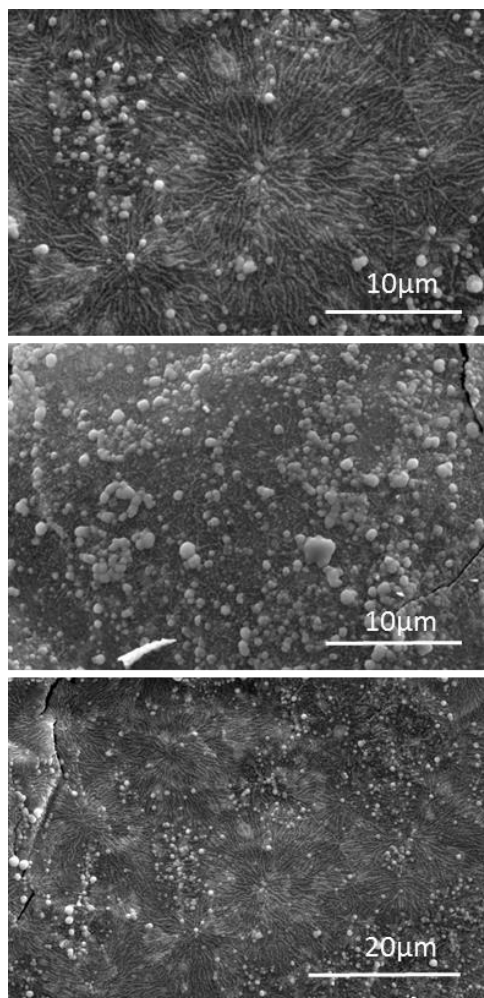


Figura 4.5. Imágenes del Microscopio Electrónico SEM a diferentes aumentos de una muestra de PdS obtenida a 350°C sobre un substrato de titanio.

Además observamos que cada una de estas esferas está formada por nano-esferas adheridas a las mismas, confiriendo un área específica aun mayor de la esperable. Esta superficie del material será estudiada a continuación mediante *AFM*. Dentro de la diversidad en la morfología, se puede observar una homogeneidad y una continuidad en la formación del material.

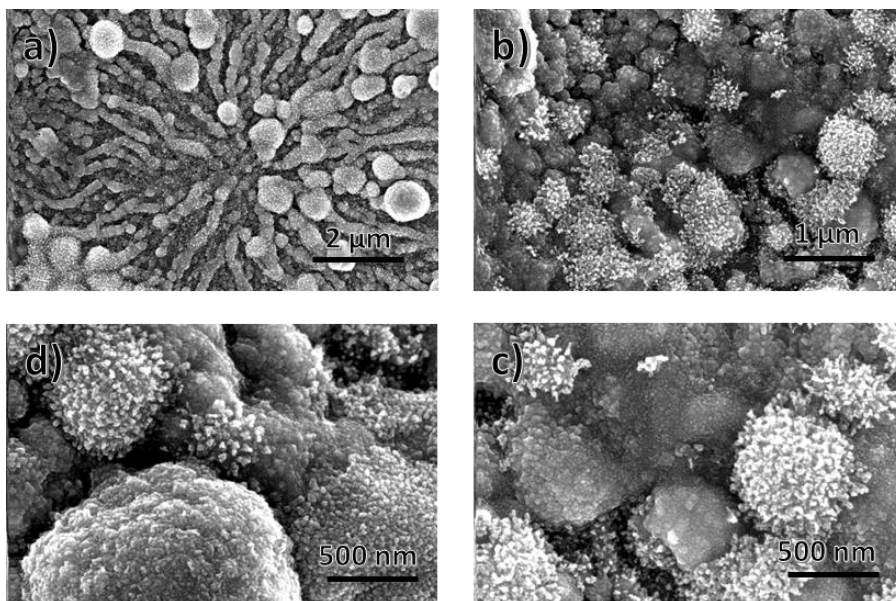


Figura 4.6. Imágenes del Microscopio Electrónico de alta resolución FEG del PdS sulfurado a 350°C a diferentes aumentos.

4.2.5. Microscopia de Fuerzas Atómicas. AFM

Se ha hecho un análisis exhaustivo de la superficie de la muestra obtenida realizando barridos con diferente recorrido ($10\mu m$, $3\mu m$ y $1\mu m$) para conocer la rugosidad, el área específica y la topografía de la muestra. En la figura 4.7 se ve la alta rugosidad de la muestra, aunque la sensibilidad del *cantilevel* no es capaz de detectar las nano-esferas adheridas a las mismas.

El área específica calculada de estas medidas resulta un $\sim 50\%$ mayor al área geométrica. Luego una muestra de 1cm^2 como la que utilizamos tendrá $\sim 1.5 \pm 0.1\text{ cm}^2$ de área real. Este cálculo se ha hecho realizando una media de las medidas con diferentes recorridos las cuales se pueden observar en la figura 4.7 utilizando el software *WSxM 5.0 Develop 7.0*²⁴.

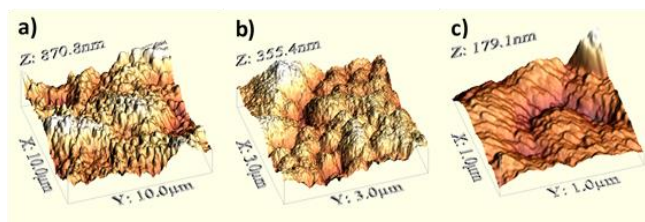


Figura 4.7. Relieve morfológico por AFM del PdS a diferentes escalas

Del estudio del relieve y la topografía de la muestra es posible hacer una estimación del número de partículas presentes de un tamaño determinado.

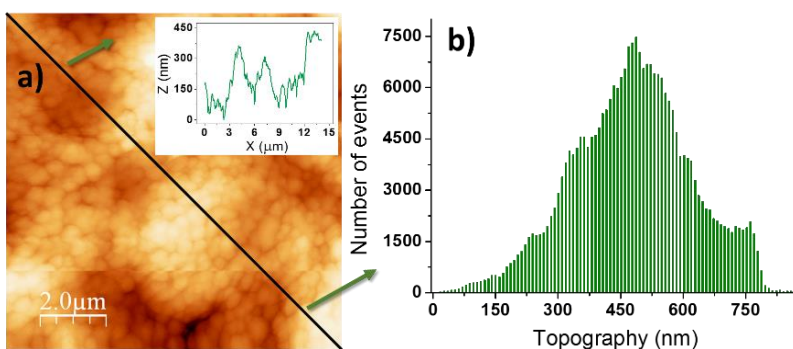


Figura 4.8. Estudio del perfil del PdS formado a 350°C y topografía.

La figura 4.8 muestra el análisis de rugosidad y nos indica que el PdS presenta granos de distinto tamaño pero que el 50% se encuentran entre 300 y 600 nm. Como el tamaño medio de los cristales determinado por DRX es de 30nm, los granos deberían estar formados por agrupaciones de entre 10 y 20 cristales

4.3. Estudio de la Energía de banda prohibida del PdS mediante espectroscopia óptica

La caracterización óptica del PdS se ha llevado a cabo mediante el cálculo del coeficiente de absorción óptica (α) a partir de medidas de transmitancia y reflectancia en las muestras preparadas sobre cuarzo. En anteriores trabajos realizados en nuestro laboratorio se ha estudiado la energía de banda prohibida y

se ha obtenido una transición directa con $E_{gap} = 1.60 \pm 0.01 eV$ ⁴ en láminas delgadas de PdS de $140 nm$ de espesor obtenidas por sulfuración de láminas delgadas de Pd de $40 nm$ a $325^\circ C$ durante 32 horas. Medidas posteriores permiten estimar dos transiciones directas a $1.45 eV$ y $1.7 eV$ en muestras sulfuradas a $< 300^\circ C$ y tiempos < 5 horas con un espesor de $\sim 120 nm$ de PdS ³.

En este caso el espesor de las láminas de partida de Pd es mayor, ($\sim 100 \pm 5 nm$) y con presiones parciales de S_2 muy superiores a las de trabajos anteriores^{7,22}, por lo que se han medido las propiedades ópticas con el objetivo de determinar una posible variación en las mismas debido a estas diferencias en el proceso de síntesis. Además se han sulfurado algunas muestras a diferentes temperaturas para estudiar su influencia en propiedades del PdS y la posible formación de PdS_2 .

4.3.1. Determinación de la Energía de banda prohibida del PdS a $350^\circ C$

Para determinar el coeficiente de absorción se han medido espectros de transmitancia directa y reflectancia especular que pueden verse en la figura 4.9a. La energía de banda prohibida se ha determinado utilizando las mismas ecuaciones asunciones y ajustes que se han explicados en los capítulos anteriores.

Utilizando el coeficiente de absorción calculado y hechos varios ajustes se ha obtenido el mejor para $n = 2$ que puede verse en la figura 4.9c. Además de este ajuste se ha utilizado otro ($\alpha^2 vs h\nu$) que se usa con frecuencia y que puede verse en la figura 4.9d.

A partir de ambos ajustes se obtienen unos valores de $E_g = 1.37 \pm 0.02 eV$ y $1.34 \pm 0.02 eV$ respectivamente, siendo estos valores muy cercanos a los anteriormente medidos con películas de menores espesores y preparadas en otras condiciones.

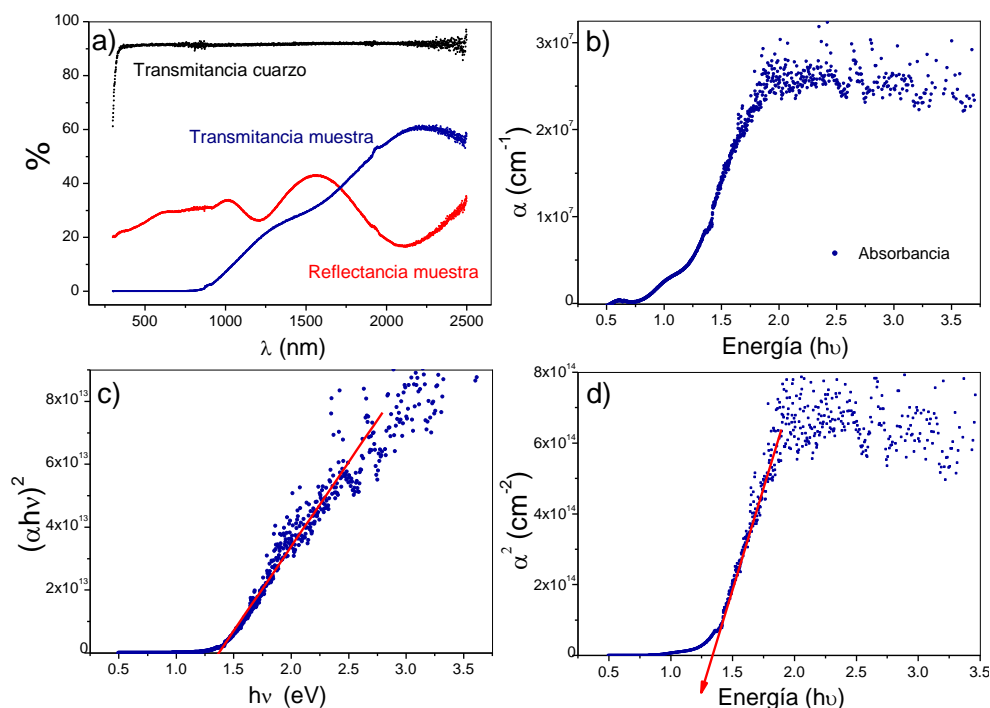


Figura 4.9. a) Espectros de transmitancia y reflectancia de una lámina delgada de PdS obtenida a 350°C. b) Espectro de absorción c) y d) Ajustes del coeficiente de absorción para el cálculo de la energía de banda prohibida del material suponiendo transición directa

La estructura del borde de absorción es reproducible con otras morfologías de PdS como nanopartículas ($\sim 5\text{nm}$)¹⁰ o en láminas delgadas de mayores espesores y diferentes tamaño de cristal⁴. Este hecho confirma que probablemente dicha estructura es debida a transiciones intrínsecas del material y no a transiciones desde niveles de energía de defectos en la banda prohibida.

En la tabla 4.1 se presenta una relación de todas las medidas publicadas de las transiciones de energía del PdS hasta este momento. El primer valor que encontramos en la literatura es de $E_{gap} = 2\text{eV}$, publicado por *Folmer et al.*¹⁶ que estableció este límite máximo por medidas fotoelectroquímicas. *Savinov et al.*²⁵ determinaron un $E_{gap} \sim 1.3\text{eV}$, ambos resultados concuerdan con nuestras experimentaciones.

$E_g(eV)$	Tipo de medida	Tipo de muestra	Referencia
$\approx 2.0 \pm 0.1$	Fotoelectroquímica	Partículas	Folmer et al (1987) ¹⁶
$\approx 1.3 \pm 0.1$	Abs. Óptica	Partículas en suspensión.	Savinov et al(1989) ²⁵
Directo 2.17 ± 0.1	Abs. Óptica	Nanopartículas	Malik et al(2002) ¹⁰
Directo 1.6 ± 0.1	Abs. Óptica	Lámina delgada	Ferrer et al(2007) ⁴
Directo 1.45 ± 0.05 y 1.7 ± 0.1	Abs. Óptica	Lámina delgada	Díaz-Chao et al(2009) ³
$\approx 1.2 \pm 0.1$	Fotoelectroquímica	Lámina delgada	Maciá et al(2010) ⁵
$\approx 1.56 \pm 0.1$	Abs. Óptica	Lámina delgada	Ehsan et al (2014) ²⁶
Directo 1.36 ± 0.04	Abs. Óptica	Láminas delgada 350nm	Esta tesis

Tabla 4.1. Relación de las energías de banda prohibida del PdS obtenidas por diferentes autores y técnicas con distintos tipos de muestra.

En 2002 encontramos un $E_{gap} = 2.17eV$ ¹⁰ medido por simple extrapolación del coeficiente de absorción. La diferencia entre este valor y los calculados en este trabajo y en trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio^{3,4} puede ser atribuida al efecto de confinamiento cuántico, que en sistemas de tamaño muy reducido produce un desplazamiento del borde de absorción óptico hacia valores de energías mayores, debido a la correspondiente alteración de la estructura de bandas del material^{27, 28}. El trabajo más reciente encontrado da un valor de $E_{gap} = 1.56eV$ ²⁶ lo cual coincide con los resultados aquí presentados.

4.3.2. Determinación de la longitud de penetración de la luz

El valor del coeficiente de absorción a energías $h\nu > 2eV$ es $\alpha \sim 2.5 \cdot 10^7 cm^{-1}$. Si utilizamos todo el espectro de absorción, es posible hacer una estimación de la longitud de penetración de la luz en el material.

En la figura 4.10 vemos la representación de L_p con respecto a la longitud de onda de la iluminación.

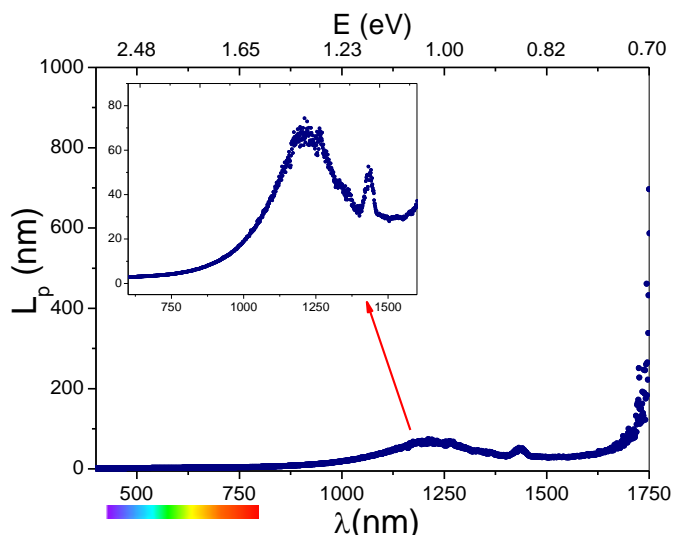


Figura 4.10. Longitud de penetración de la luz en el PdS en función de la longitud de onda y a energía de la radiación de iluminación.

Observamos una L_p en la zona del visible de $< 20\text{nm}$, es decir muy superficial. Además se observa un máximo de la longitud de penetración de $\sim 70\text{nm}$ cerca del borde de absorción. Dado que el espesor de la película es de $\sim 350\text{nm}$, vemos que la longitud de penetración de la luz es menor que el espesor de las películas, es decir, la luz se absorbe en una zona superficial de aproximadamente la quinta parte del espesor.

4.4. Propiedades electroquímicas del Sulfuro de Paladio

Con el objetivo de caracterizar electro y fotoelectroquímicamente las películas de PdS se estudiará el potencial en circuito abierto en oscuridad y bajo iluminación (fotopotencial), la presencia de posibles reacciones de oxidación/reducción implicadas en los potenciales de polarización que se van a utilizar (voltametrías cíclicas) y la densidad de corriente bajo iluminación en función del potencial de polarización (fotocorrientes).

4.4.1. Potencial en circuito abierto y potencial de reposo. Fotopotencial

En primer lugar, es necesario alcanzar estabilidad en el sistema, para ello se introduce la muestra en el electrolito y después de un tiempo de espera ($\sim 3 - 4$ horas) se obtiene el potencial de reposo (V_{rep}) en configuración, como siempre, de tres electrodos.

En la Figura 4.11 vemos el proceso de estabilización, que como puede observarse sigue una tendencia exponencial con un valor final de $-0.359V$ vs. $Ag/AgCl$ en este caso. Este procedimiento se ha repetido para todas las muestras que se han medido obteniendo un resultado reproducible. Se ha medido y determinado después de realizar una media entre todos los valores obtenidos en distintas muestras $V_{rep} = 0.35V \pm 0.05V$ vs. $Ag/AgCl$ (valor absoluto).

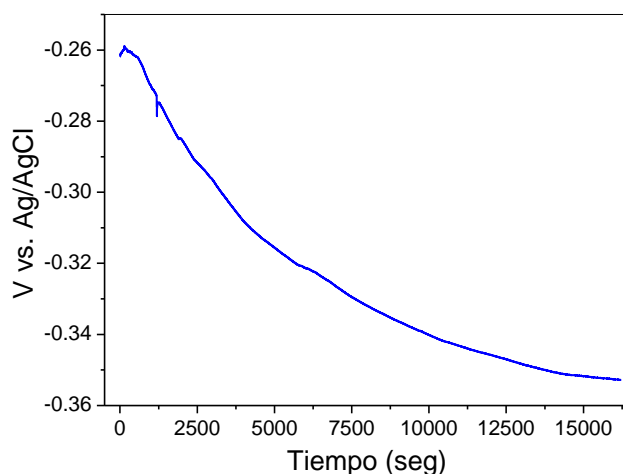


Figura 4.11. Medida en reposo de la variación del potencial en oscuridad al poner en contacto el semiconductor y el electrolito ($NaSO_3$ 0.5M)

Una vez determinado el potencial en reposo (circuito abierto) se ilumina el PdS con una luz blanca procedente de una lámpara halógena de tungsteno variando la intensidad de la misma para estudiar la fotorespuesta. En la Figura 4.12 vemos el efecto de la iluminación a diferentes intensidades. A medida que se aumenta la intensidad de la iluminación aumenta el valor del fotopotencial.

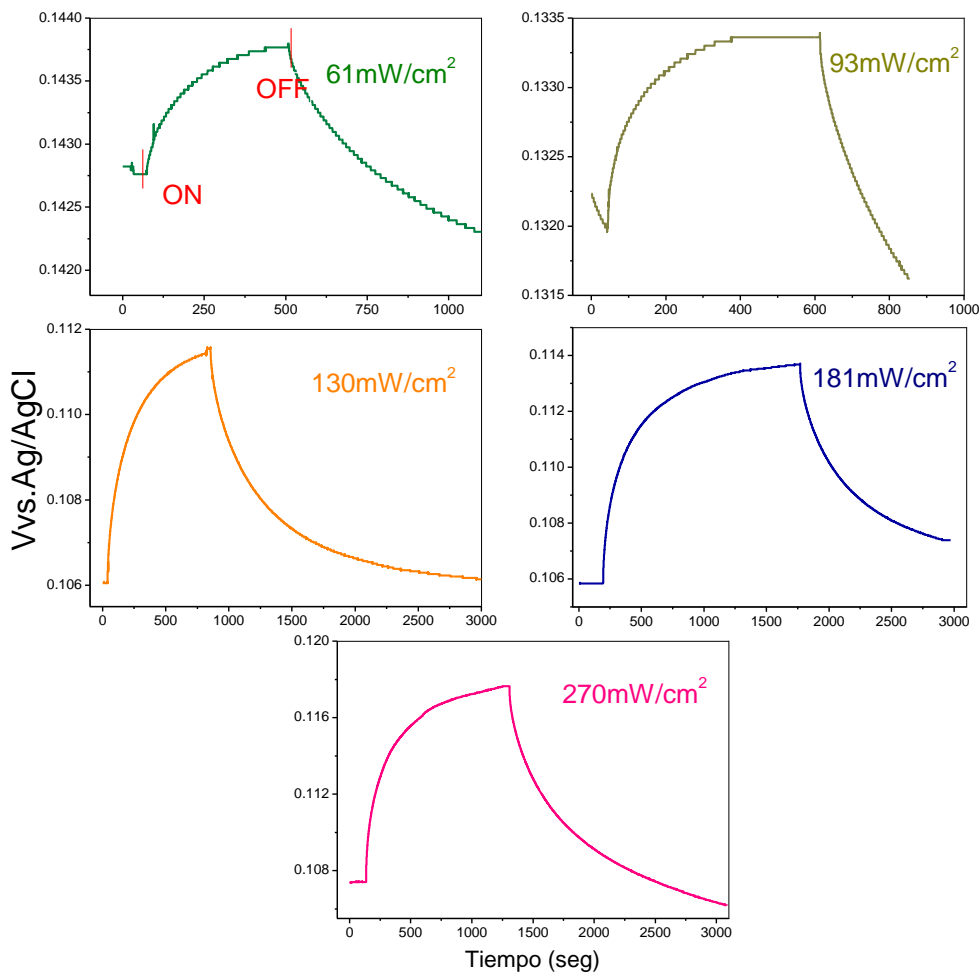
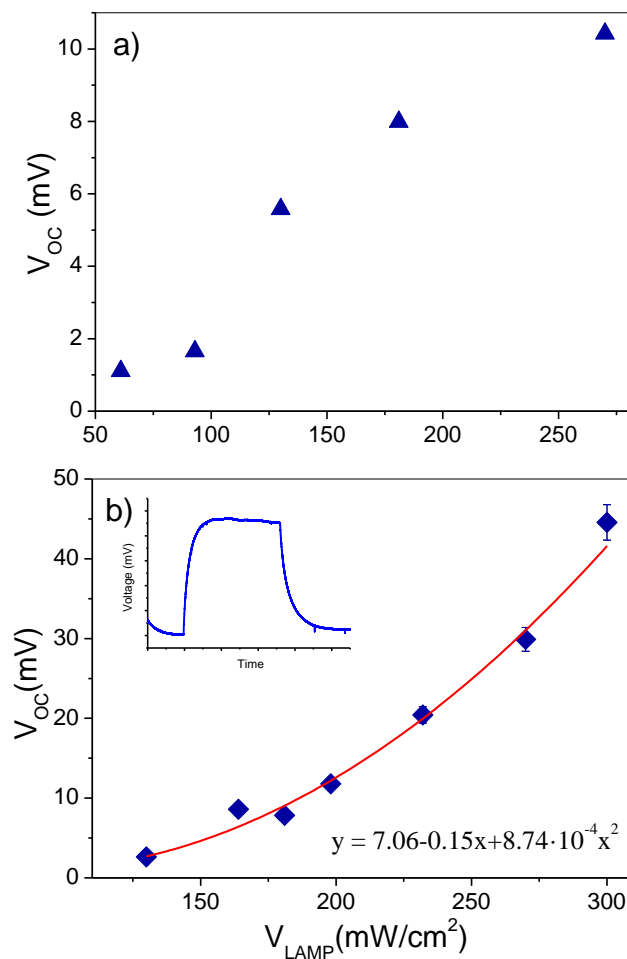


Figura 4.12. Fotopotenciales en circuito abierto a diferentes intensidades luminosas con luz blanca obtenida con una lámina delgada de PdS (350nm) obtenida a 350°C.

A partir de estos transitorios de fotopotencial podemos representar el valor estacionario del mismo frente a la intensidad de la lámpara (figura 4.13a) Como vemos el valor de los fotopotenciales obtenidos es muy bajo y sigue una relación quasi lineal con la intensidad de la lámpara. Si comparamos estos resultados con aquellos obtenidos con películas (figura 4.13b)



4.13. Fotopotenciales obtenidos con láminas de a) 350nm y b) 120nm de PdS sintetizado a 350°C a diferentes intensidades luminosas.

Se observa una tendencia creciente del fotopotencial con la intensidad luminosa. En la figura 4.13b en el extremo izquierdo y arriba se observa uno de los transitorios de fotopotencial obtenidos durante las medidas. Es una respuesta lenta, pero estable. Al igual que se ha hecho con el TiS_3 , en este caso, la forma del transitorio (en su dependencia temporal) puede ajustarse a la siguiente ecuación:

$$V_{ph}(t) = V_{ph,st} \left(1 - e^{-t_{ON}/\tau} \right) \quad 4.1$$

donde τ es el tiempo de vida de los portadores minoritarios (h^+) generados por la iluminación. Esta dependencia está relacionada con la existencia de estados que actúan de trampas donde los h^+ pueden permanecer atrapados durante largos tiempos. La constante del tiempo de respuesta a la luz se ha obtenido mediante el ajuste lineal de $\ln(V_{ph,st} - V_{ph}(t))$ vs t ²⁹, donde se obtienen unas rectas presentadas en la figura 4.12 a partir de las cuales es posible determinar el valor la constante de tiempo τ .

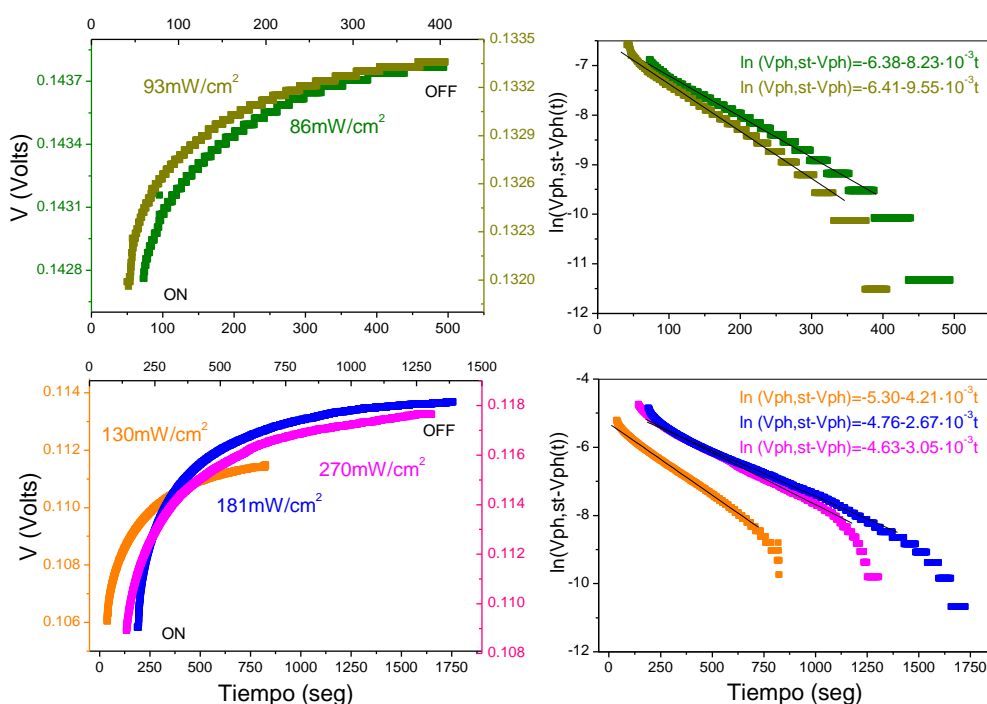


Figura 4.14. Ajustes realizados a los transitorios de fotopotencial para la obtención de la constante de tiempo a las diferentes intensidades de iluminación.

A la luz de los resultados, existe una dependencia lineal creciente de la constante de tiempo con la intensidad de iluminación de la lámpara.

En la tabla 4.2 se presenta la relación de estas constantes de tiempo con la potencia de iluminación de la lámpara. Esta relación sugiere que las trampas pueden ser generadas o estabilizadas con la iluminación.

Potencia iluminación	τ_t(seg)
61mW/cm ²	~121
93mW/cm ²	~105
130mW/cm ²	~237
181mW/cm ²	~374
270mW/cm ²	~327

Tabla 4.2. Valores de la constante de tiempo a diferentes potencias de iluminación de la lámpara.

4.4.2. Fotocorriente frente al potencial de polarización

Para estudiar posibles reacciones secundarias que pudieran interferir en el proceso de fotogeneración se han realizado voltametrías cíclicas desde potenciales menores al potencial de banda plana (cuya determinación se verá más adelante) hasta los valores de polarización que se utilizarán en el proceso de fotogeneración. La voltametría cíclica resulta un buen método para explorar la reactividad de los materiales en función del potencial aplicado.

Se han realizado tres ciclos desde -1.5 hasta $0.6V$ vs. $Ag/AgCl$ a una velocidad de $0.20V/s$ (los parámetros se han elegido en función de las medidas a las que se va a someter al material: *EIS*, generación de hidrógeno, etc.).

Analizando la Figura 4.15, no apreciamos ningún pico debido a posibles procesos de oxidación, reducción o corrosiones del electrodo, luego la estabilidad frente a posibles procesos de descomposición en el rango de potenciales a los que se va a trabajar parece adecuada

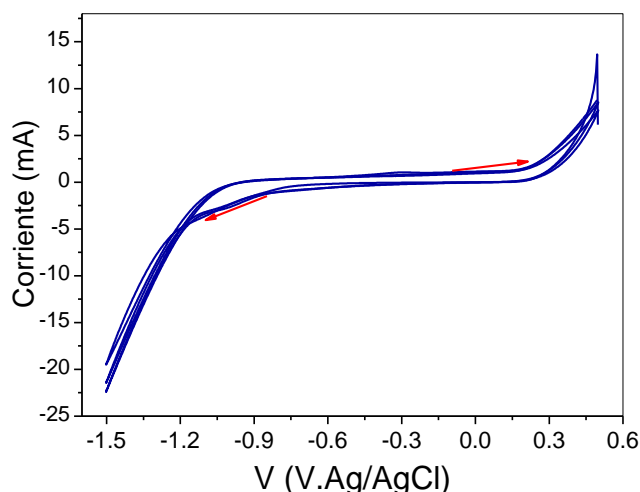


Figura 4.15. Voltametría cíclica de barrido a 0.20V/s con un electrodo de PdS sulfurado a 350°C.

La pequeña diferencia existente en la densidad de corriente a potenciales iguales entre la subida y bajada del mismo es debido a que se trata de un material con propiedades capacitivas.

Además se han medido voltametrías lineales en oscuridad y bajo iluminación, cuyos resultados pueden contemplarse en la figura 4.16a. La fotocorriente aparece a partir de potenciales $\geq 0.3V$ vs. *Ag/AgCl*. Observamos un crecimiento exponencial de la intensidad de corriente en la oscuridad a medida que el potencial de polarización se desplaza a valores más positivos.

En la figura 4.16b puede verse la fotocorriente en función del potencial de polarización obtenida a partir de los valores de la figura 4.16a. Las fotocorrientes obtenidas presentan valores $< 1mA$. Como puede verse la fotocorriente tiene una dependencia sigmoideal (figura 4.16b) con el potencial de polarización hasta potenciales de 0.9V vs. *Ag/AgCl*. A partir de ese valor se produce una disminución de la fotocorriente.

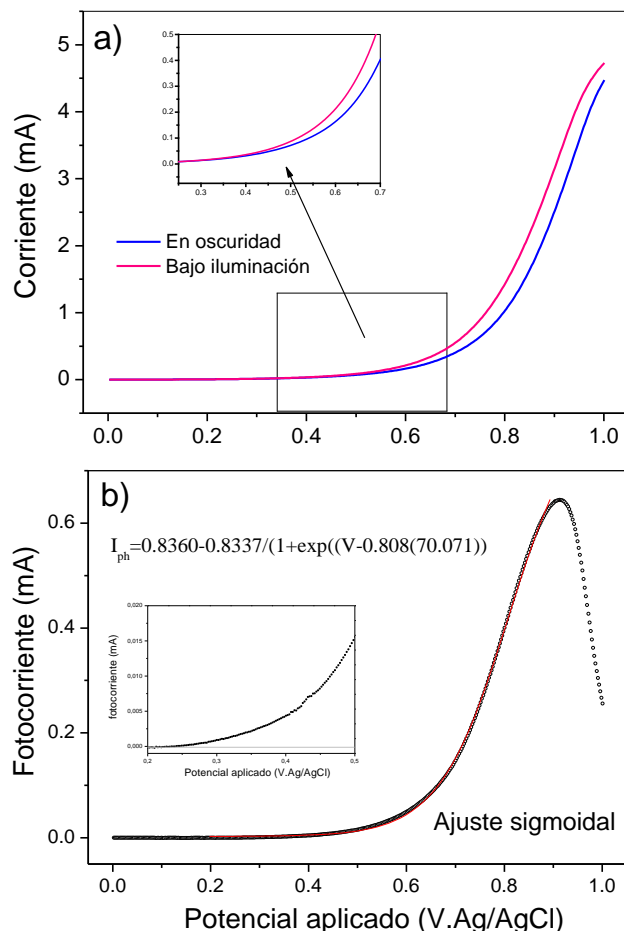


Figura 4.16. a) Voltametría lineal de barrido a 0.20V/s en el electrodo de PdS sulfurado a 350°C bajo oscuridad e iluminación. b) Fotocorriente en función del potencial de polarización obtenida a partir de las curvas de la figura 4.16a.

Con el fin de investigar la respuesta de fotocorriente con más detalle, se han llevado a cabo medidas en estado estacionario, que pueden verse en la figura 4.17 y 4.18.

Estas medidas sirven para conocer el potencial de inicio (V_{onset}) de la fotocorriente y su dependencia temporal a diferentes potenciales de polarización. La respuesta espectral de estos electrodos es muy baja y por ello no se ha llegado a obtener ninguna fiable con nuestro equipo.

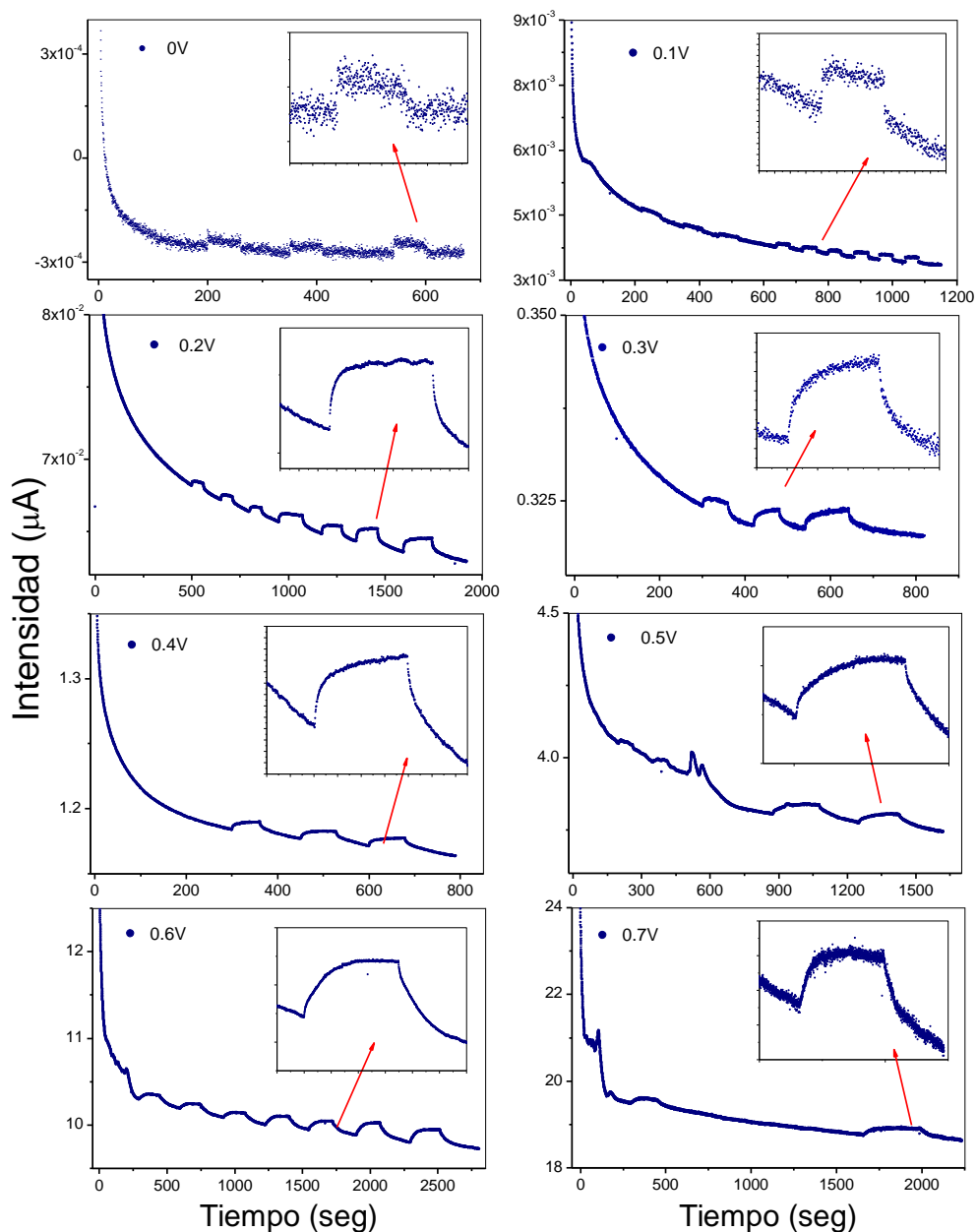


Figura 4.17. Fotocorrientes del PdS sulfurado a 350°C a diferentes potenciales de polarización.

Como puede verse la fotocorriente aumenta al aumentar el potencial de polarización. En este caso, podemos estimar el $V_{onset} = 0V \text{ vs. } Ag/AgCl$ ya que desde ese valor observamos una respuesta a la luz. Se han hecho medidas a

potenciales más negativos sin obtener resultados. La dependencia temporal es bastante lenta por lo que se puede deducir que la constante de tiempo debe de ser grande^{30,31}, lo cual es acorde con lo que se veía en los fotopotenciales.

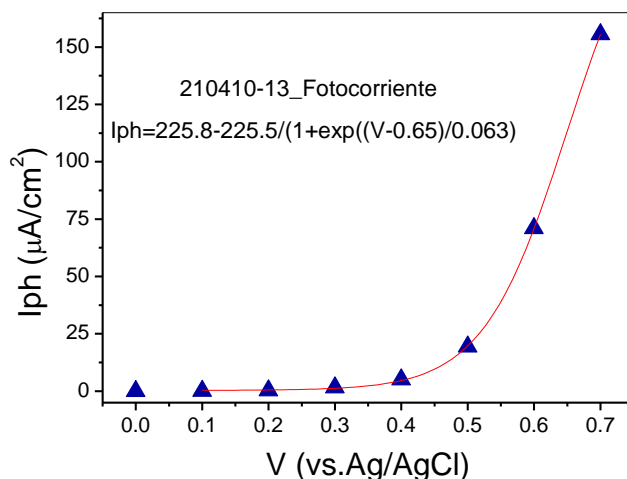


Figura 4.18. Fotocorrientes estacionarias del PdS sulfurado a 350°C a diferentes potenciales de polarización.

En la figura 4.18 vemos el valor de estas fotocorrientes frente al potencial de polarización donde a partir de 0.3V vs. $Ag/AgCl$ comienza una subida exponencial frente al potencial de polarización alcanzando a 0.7V vs. $Ag/AgCl$ valores de $\sim 150 \mu A$.

4.5. Determinación de la posición de las bandas de valencia y conducción en el diagrama de Energía

Para determinar el potencial de banda plana (V_{bp}) del PdS se ha medido la capacidad de la interfase PdS/SO_3^{2-} 0.5M a distintas frecuencias en el rango de 100 – 1000Hz. Las curvas *Mott-Schottky* correspondientes a estas medidas están representadas en la figura 4.19. Por extrapolación se ha determinado el punto de corte con el eje de los potenciales que corresponde al valor de V_{bp} .

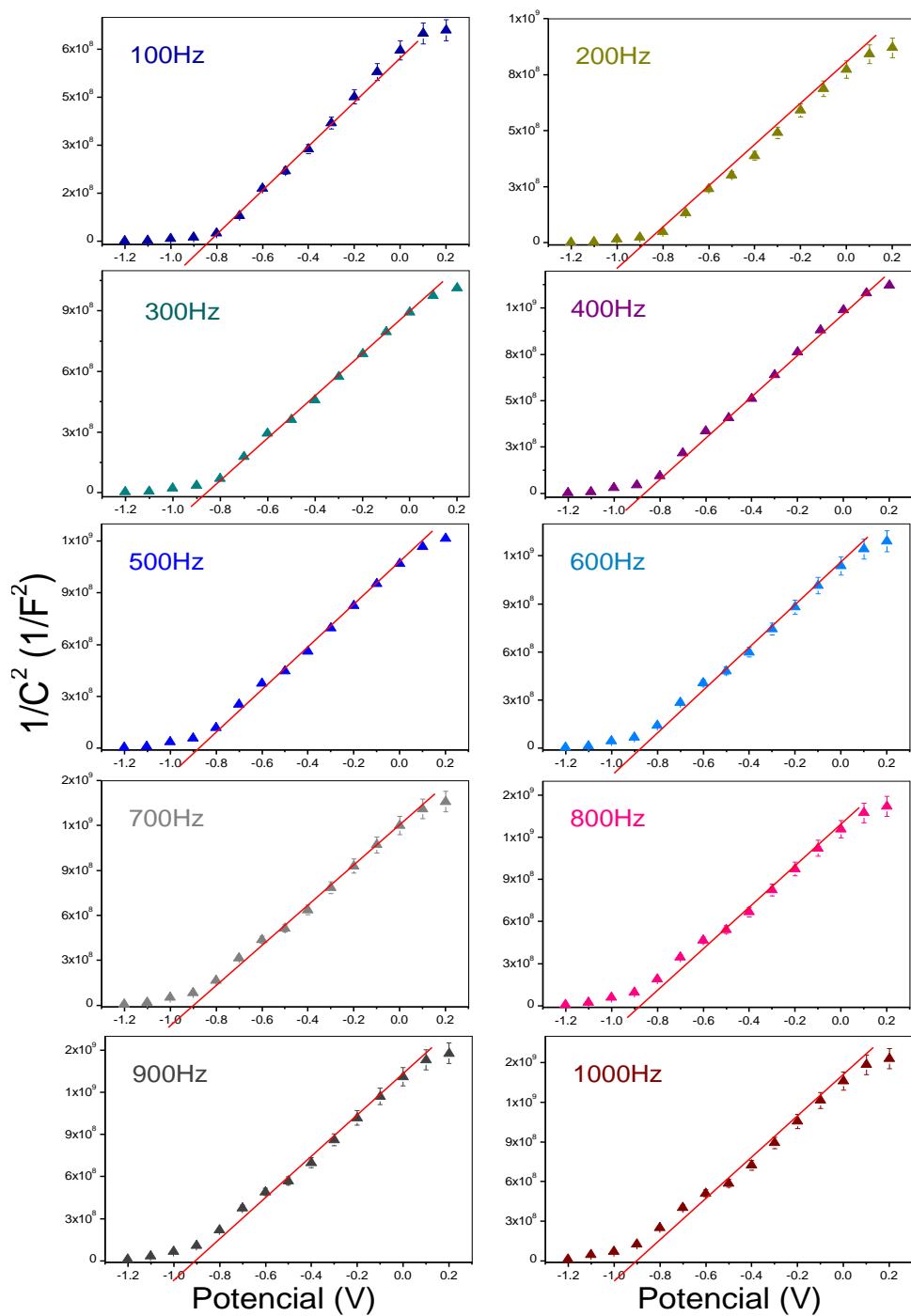


Figura 4.19. Representaciones Mott-Schottky del PdS a diferentes frecuencias.

Se han obtenido valores entre -0.8 y $-0.9V$ *vs. Ag/AgCl* y ligeramente inferiores a las frecuencias más bajas. Se ha hecho la media de los valores obtenidos y se ha determinado que $V_{bp} = -0.85V \pm 0.05$ *vs. Ag/AgCl* o $V_{bp} = -0.65 \pm 0.05V$ *vs. NHE*. Es la primera vez que se obtiene el potencial de banda plana del *PdS* explicando las condiciones de medida y los datos se han publicado durante la realización de esta tesis³². Este valor, es más positivo que el publicado anteriormente por *Folmer et al*¹⁶ (-1.3 to $-1.6V$ *vs. SCE*, *i. e.* -1.06 to $-1.36V$ *vs. NHE*) y más negativo que el publicado por *Yan et al*¹⁸ en 2009, ($-0.5V$ *vs. SCE*, *i. e.*, $-0.26V$ *vs. NHE*) pero en estas publicaciones no se aporta información acerca de las condiciones de medida como el electrolito, el *pH*... El valor de V_{bp} aquí obtenido sitúa la posición del borde de la banda de conducción del *PdS* y concuerda con la función de trabajo del *PdS* determinada por *Haque et al* ($\phi_{PdS} = 3.9 \pm 0.1$ eV)³³.

Utilizando la energía de banda prohibida medida anteriormente por espectroscopia de absorción óptica, es posible establecer también la posición del borde de la banda de valencia (figura 4.20). Este diagrama nos sirve para determinar si la fotogeneración de hidrógeno es favorable desde el punto de vista termodinámico con este material.

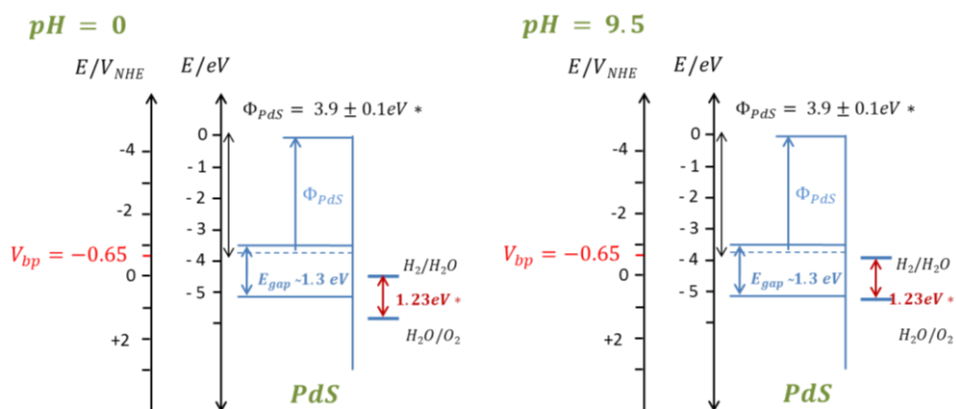


Figura 4.20. Diagrama de posición de las bandas de energía del *PdS* a $pH=0$ y $pH=9.5$ en condiciones de $NaSO_3$ 0.5M. ($\phi_{PdS}^* = 3.9 \pm 0.1$ eV)³³.

En la Figura 4.20 vemos la representación del diagrama de las bandas del PdS a $pH = 0$ y a $pH = 9.5$, donde se comprueba que la posición de las bandas de valencia y conducción es favorable termodinámicamente para la fotogeneración de hidrógeno pero no lo es para la reacción de oxidación del agua, razón por la cual al igual que en el caso anterior se utiliza el Na_2SO_3 como agente de sacrificio.

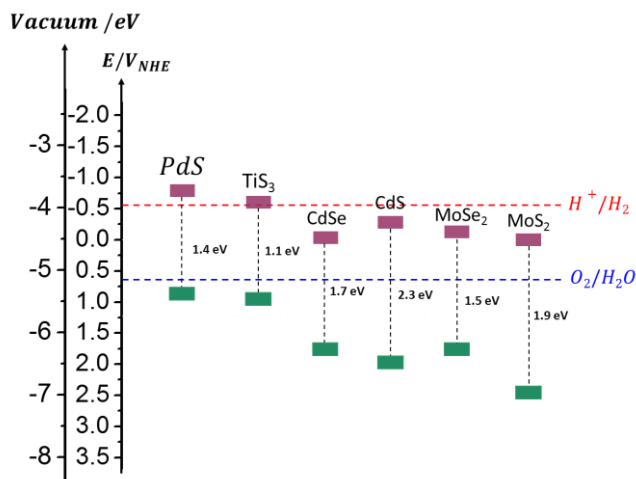


Figura 4.21. Representación de la posición de las bandas de energía del PdS y comparación con otros semiconductores utilizados en fotogeneración a $pH=9.5$.

En la figura 4.21 está representada la posición de las bandas de valencia y de conducción del PdS en comparación con otros sulfuros y seleniuros propuestos como electrodos para celdas de fotogeneración de hidrógeno (CdS ³⁴, $CdSe$ ³⁵, MoS_2 ³⁶). Se puede observar como la posición del PdS resulta más favorable para fotogenerar hidrógeno, a priori.

Con estos resultados pasamos a realizar experimentos para probar la viabilidad de este material en la fotogeneración de hidrógeno.

4.6. Fotogeneración de hidrógeno a partir de medidas de fotoelectroquímica

Una vez caracterizado el material y vista su fotorespuesta, se ha conectado la celda electroquímica al espectrómetro de masas para cuantificar los flujos de hidrógeno generados. Para este fin, se han realizado varios experimentos. En primer lugar, se ha hecho un barrido de potenciales para conocer a partir de que potencial de polarización es posible obtener hidrógeno.

Se ha empezado desde $0V$ vs. $Ag/AgCl$ y se ha ido subiendo en rangos de $0.1V$ hasta que se ha visualizado una subida en la línea de la presión relativa del hidrógeno en el espectrómetro de masas. El valor a partir del cual se ha determinado que comienza a fotogenerar en el caso del PdS es a $0.3V$ vs. $Ag/AgCl$.

Las medidas del hidrógeno generado se han realizado a potenciales de polarización $0.3, 0.4$ y $0.5V$ vs. $Ag/AgCl$ como puede verse en la Figura 4.22. Se ha hecho la medida a diferentes potenciales con el objetivo de estudiar la cinética del proceso y ver la dependencia del proceso con respecto a este parámetro.

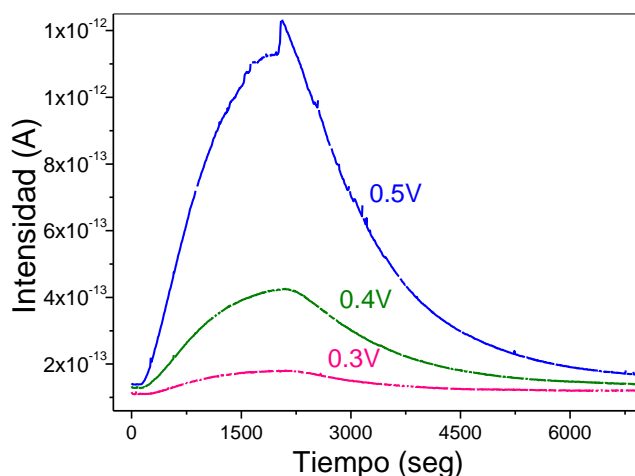


Figura 4.22. Resultado de las medidas de fotogeneración de hidrógeno utilizando como electrodo PdS sulfurado a $350^{\circ}C$ a diferentes potenciales de polarización.

En esta figura observamos la respuesta en intensidad de corriente que nos da el espectrómetro de masas, la cual es corregida con la calibración del mismo para obtener los flujos de hidrógeno fotogenerado en $\mu\text{molesH}_2/\text{min}$. Estos flujos de hidrógeno se pueden ver en la Figura 4.23.

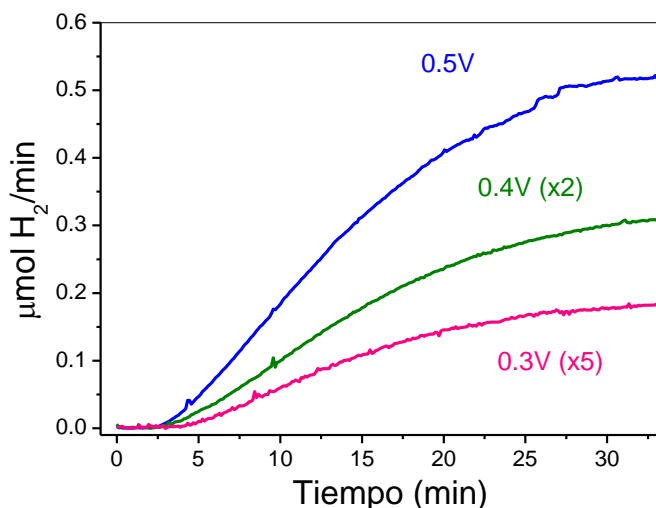


Figura 4.23. Flujos de fotogeneración de hidrógeno en $\mu\text{molesH}_2/\text{min}$ utilizando como electrodo PdS sulfurado a 350°C a diferentes potenciales de polarización.

La reacción es asistida por un pequeño potencial que va desde 0.3V hasta 0.5V vs. Ag/AgCl , el cual es menor que la que se puede distinguir en otros trabajos recientes utilizando como fotoelectrodo WO_3 ³⁷. Se puede observar que se consiguen flujos de fotogeneración de hasta $0.5 \mu\text{molesH}_2/\text{min}$ a 0.5V vs. Ag/AgCl el cual es comparable al obtenido por materiales compuestos por quantum dots de CdS y CdSe depositados sobre ZnO ³⁸, los cuales son materiales mucho más complejos de obtener.

Por otra parte, en la Figura 4.24 se han representado las densidades de corriente durante el proceso de fotogeneración. Como es esperable, la densidad de corriente aumenta a medida que aumenta el potencial de polarización.

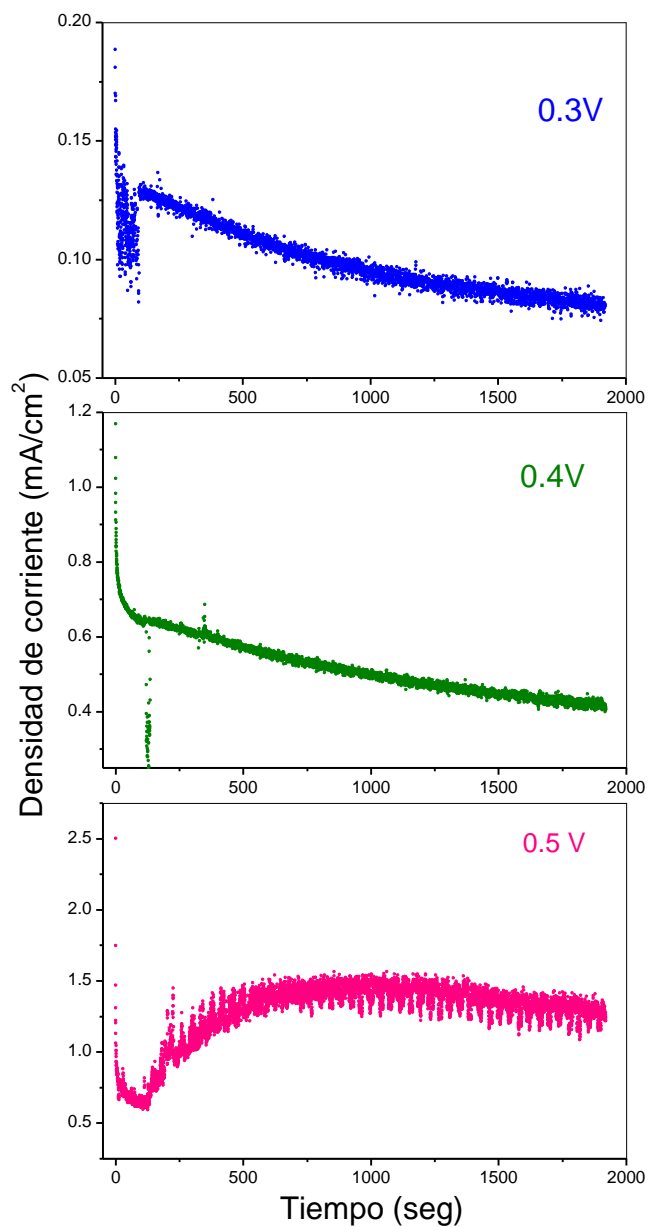


Figura 4.24. Densidad de corriente medida durante el proceso de fotogeneración de hidrógeno con un electrodo de PdS sulfurado a 350°C a diferentes potenciales de polarización.

Como puede verse se alcanzan densidades de corriente del orden de 1.5mA/cm^2 , cuyo valor aumenta al iluminar el electrodo, sobre todo en el caso de

la polarización a $0.5V$ vs. $Ag/AgCl$, donde vemos una tendencia creciente pero no instantánea. Esta subida puede deberse a que el proceso de transferencia de carga es muy lento. Además se produce una subida de la densidad de corriente en oscuridad debido a una posible activación de la muestra, ya que al quitar la iluminación al final de la medida no se produce una bajada drástica. Este efecto coincide en indicar lentitud en los procesos de transferencia de carga en la interfase.

4.6.1. Eficiencia del proceso de fotogeneración

Utilizando las mismas asunciones y ecuaciones que en capítulo anterior³⁹⁻⁴³, se ha calculado la eficiencia cuyos valores se presentan en la tabla 4.3, junto con los flujos de fotogeneración, y el hidrógeno total que se ha fotogenerado durante el tiempo de medida.

Potencial (V vs. $Ag/AgCl$)	H_2 ratio ($\mu molH_2/min$)	Total H_2 in 30min ($\mu molH_2$)	Eficiencia de fotoconversión η (%)
0.3	0.04 ± 0.05	2.20 ± 0.2	0.08 ± 0.02
0.4	0.16 ± 0.05	7.10 ± 0.2	0.16 ± 0.02
0.5	0.55 ± 0.05	23.35 ± 0.2	0.51 ± 0.02

Tabla 4.3. Flujos de fotogeneración de hidrógeno en continuo, cantidad total de hidrógeno durante el tiempo de medida y eficiencia de fotoconversión.

Las eficiencias que resultan tienen valores bajos para potenciales de $0.3V$ vs. $Ag/AgCl$ pero aumentan ligeramente con el potencial de polarización.

Esto se debe a que se produce una mejora de la cinética debida a una mejor posición en las bandas de energía del material con respecto al potencial de reducción del agua a hidrógeno⁴⁴. Estos valores son inferiores a los obtenidos con electrodos de TiS_3 en el capítulo anterior.

4.6.2. Estabilidad de los electrodos con respecto al tiempo

Después de utilizar las muestras de *PdS* en los experimentos de fotogeneración de hidrógeno, se han hecho medidas de *SEM*, *EDX* y difracción de rayos X para determinar la estabilidad química de los electrodos. En la Figura 4.25 podemos observar los difractogramas de *PdS* antes y después de medidas de fotogeneración a 0.4V vs. *Ag/AgCl*.

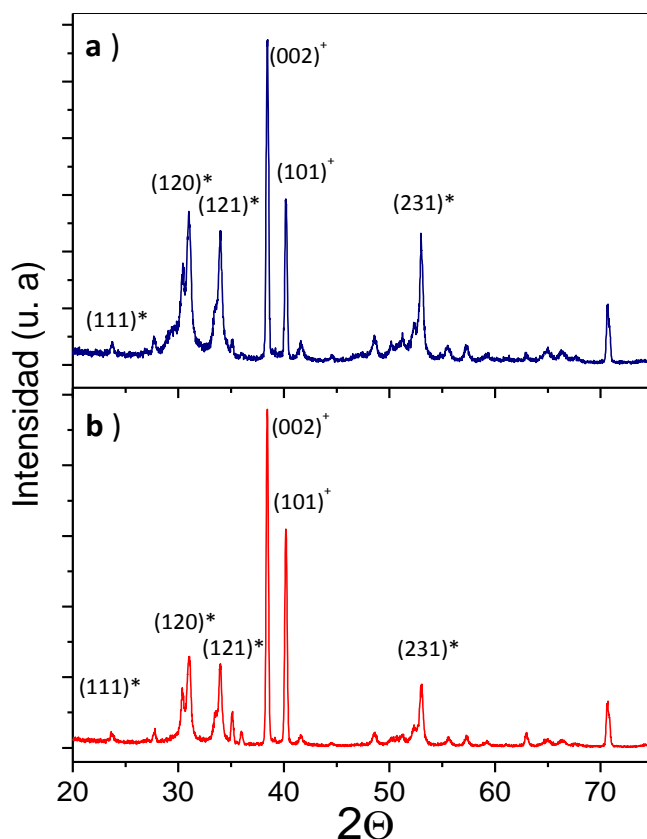


Figura 4.25. Difractogramas de rayos X de la muestra de *PdS* antes (a) y después (b) de la medida de fotogeneración a 0.4V vs. *Ag/AgCl*. Los picos (+) pertenecen a Ti y los (*) al *PdS*.

Como puede verse el patrón de difracción no ha variado lo que nos indica que no se han formado otras especies por descomposición o fotoataque de la muestra, si no que se confirma la permanencia de la fase cúbica del *PdS* como única especie.

Es importante comprobar la estabilidad de los electrodos durante el proceso de fotogeneración, ya que es uno de los mayores problemas que presentan los sulfuros metálicos como fotoelectrodos, la baja estabilidad química frente al paso de corriente en medios acuosos. Se ha calculado el tamaño de grano de la película que permanece después de la fotogeneración y se observan valores muy similares a los obtenidos antes del proceso de fotogeneración, dentro del error experimental.

Mediante análisis de *EDX* se observa $(Pd/S_{antes}) = 1.00 \pm 0.05$ y $(Pd/S_{después}) = 0.97 \pm 0.05$. Vemos una ligera disminución en la estequiometría que puede ser debida a una disolución del azufre en exceso que podía permanecer sobre la muestra antes de realizar ninguna medida como consecuencia del proceso de sulfuración, en cualquier caso entra dentro del grado de error de medida.

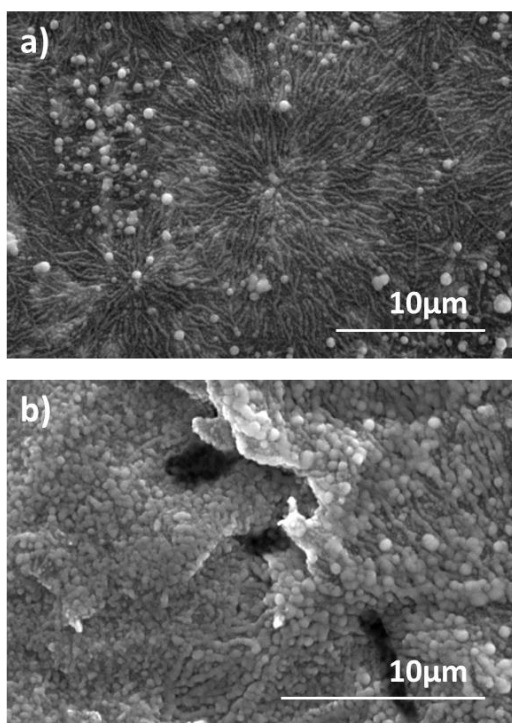


Figura 4.26. Fotografías de microscopía de SEM de PdS antes (a) y después (b) de la medida de fotogeneración a 0.4V vs. Ag/AgCl.

En la Figura 4.26 observamos unas imágenes de Microscopía *SEM* de una de las muestras de *PdS* antes (a) y después (b) de ser utilizadas en experimentos de fotogeneración de hidrógeno. En ambas observamos la misma morfología si bien es cierto que en la imagen b aparecen unas grietas debidas a un posible deterioro mecánico del material.

Este efecto coincide con el observado en trabajos anteriores⁵, aunque en menor medida, al ser películas más gruesas, y puede atribuirse a una mala adherencia del sulfuro de paladio al sustrato de titanio. Podría plantearse en trabajos futuros intentar mejorar la adherencia utilizando sustratos diferentes, o bien utilizar metodologías de depósito distintas.

4.7. Estudio de la interfase *PdS*/electrolito por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Basándonos en las mismas suposiciones que en el capítulo anterior⁴⁵⁻⁵⁰ se han realizado numerosas medidas de impedancia electroquímica de la interfase *PdS*/ SO_3^{2-} en función del potencial de polarización en oscuridad y bajo iluminación blanca. En la Figura 4.27 vemos una representación Bode de las medidas realizadas a diferentes potenciales de polarización en oscuridad. En este tipo de gráficos, representamos el ángulo de fase frente a la frecuencia de modulación. Esto nos va a dar información acerca los procesos involucrados en la transferencia de carga, de la velocidad y cinética del mismo y de la influencia en ellos de los agentes externos como en este caso, la iluminación y el potencial de polarización⁴⁵.

A primera vista se observa un pico ancho que se va definiendo según aumenta el potencial de polarización y cuyo máximo se desplaza hacia valores de frecuencias mayores, disminuyendo en intensidad de la fase, es decir, el proceso se hace más rápido y menos capacitivo.

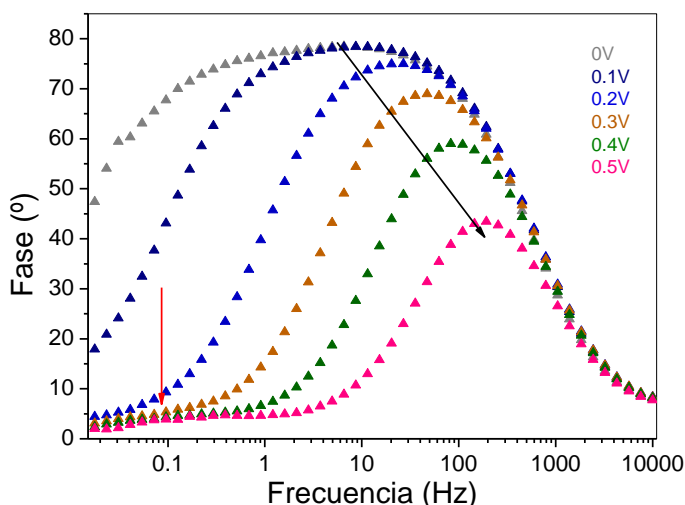


Figura 4.27. Representación Bode de los resultados de medida de EIS a la muestra de PdS a diferentes potenciales de polarización en oscuridad.

En un análisis más detallado se concluye que este pico puede descomponerse en dos, al igual que en los resultados presentados utilizando TiS_3 , con frecuencias en torno a $\sim 1\text{Hz}$ el primero y $\sim 10\text{Hz}$ el segundo en el caso de la polarización a $0V\text{vs. } Ag/AgCl$. La intensidad de ambos picos disminuye al aumentar el potencial de polarización, pero el primero de ellos prácticamente desaparece a partir de $0.3V\text{vs. } Ag/AgCl$ (figura 4.27 flecha roja). El segundo se desplaza hasta valores de frecuencia de $\sim 200\text{Hz}$ (figura 4.27 flecha negra).

Por otra parte el diagrama de Nyquist se ha representado en la Figura 4.28. En la figura 4.28b se ha hecho una ampliación en la zona de origen ya que a potenciales de polarización altos las resistencias de los procesos son bastante menores y no pueden verse bien al representarse todos juntos. Como puede observarse en el diagrama de Nyquist las resistencias van disminuyendo de manera espectacular a medida que se aumenta el potencial de polarización. Además se observan mejor los dos procesos participantes de la reacción, uno más grande y rápido (altas frecuencias, ver Bode) y otro muy pequeño que aparece a las frecuencias más bajas.

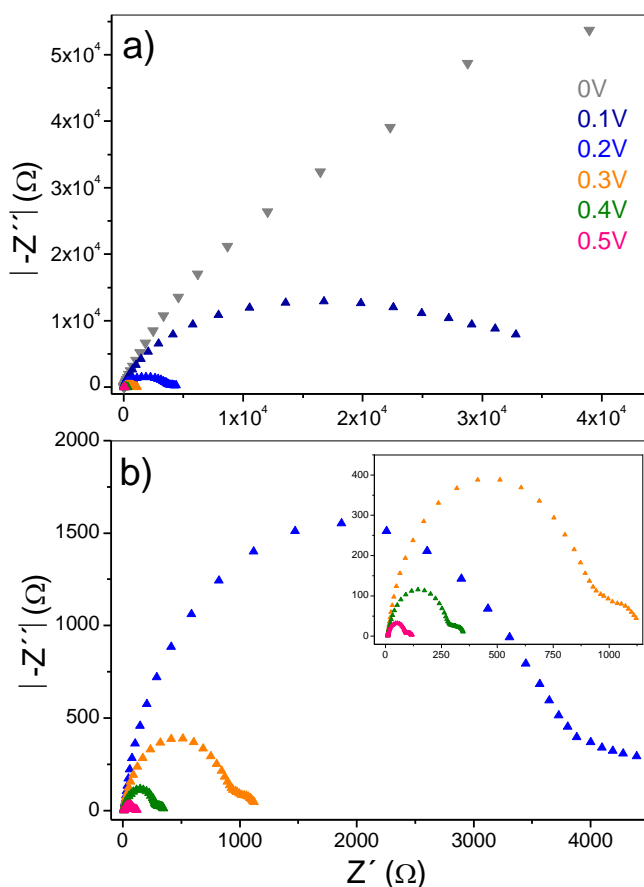


Figura 4.28. a) Representación Nyquist de las impedancias de una muestra de PdS a diferentes potenciales de polarización en oscuridad. b) Ampliación para los potenciales de polarización más altos.

Se ha estudiado además la influencia de la iluminación en el proceso. Este experimento se ha realizado a los potenciales de polarización a los cuales se ha observado una evolución de hidrógeno, es decir : 0.3, 0.4 y 0.5V.

Estos resultados se presentan la figura 4.29 (puntos) junto con las simulaciones realizadas (línea). Para hacer estas simulaciones se ha considerado un circuito como el que se presenta en la figura 4.30 y se han realizado los ajustes para las curvas de Bode y Nyquist obtenidas. Este circuito simula los procesos de transferencia de carga producidos en la unión semiconductor-electrolito.

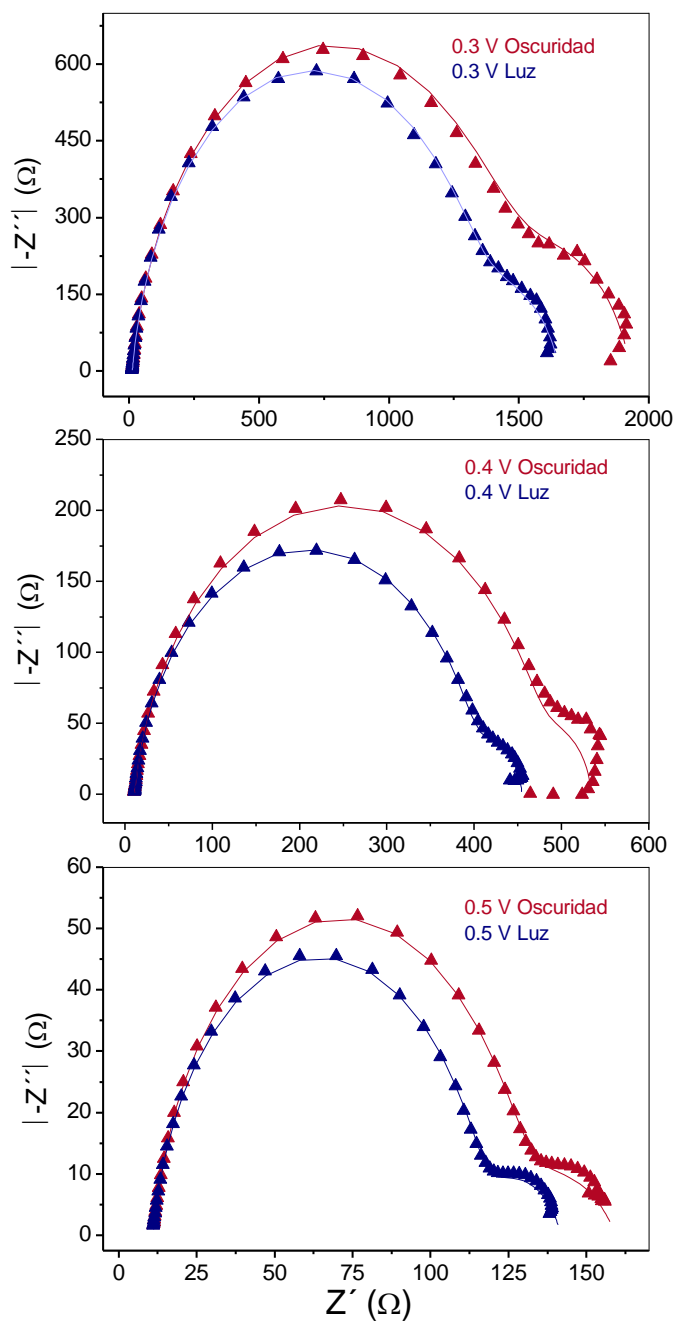


Figura 4.29. Representación Nyquist de los resultados de medida de EIS a la muestra de PdS a diferentes potenciales de polarización en oscuridad y bajo iluminación con luz blanca de 270mW/cm² y las simulaciones (líneas finas).

A primera vista ya es posible percibir una diferencia entre las medidas que se han realizado en oscuridad y las que se han hecho bajo iluminación de la muestra en todos los potenciales mostrados. Esta diferencia nos confirma que la resistencia y la capacidad de la interfase disminuyen al iluminar la muestra con luz blanca.

Aparecen dos semicírculos, siendo el menor el que aparece a frecuencias más bajas y casi superpuesto al de mayores frecuencias (grande). El semicírculo de mayor tamaño, se atribuye al proceso limitante de la reacción, es decir, aquel que controla en gran medida la cinética de la reacción, ya que ofrece una mayor resistencia y una mayor dependencia a los factores externos como el potencial de polarización y la iluminación del material, en este caso, la reacción de transferencia de carga a través de la zona de carga espacial del semiconductor^{45,51,52}.

El pequeño de estos dos semicírculos puede ser atribuido a la transferencia de electrones de la capa de *Helmholtz* en la cual tendremos una capacidad debida a la separación de carga y una resistencia al paso de corriente. El circuito equivalente utilizado ha sido el siguiente:

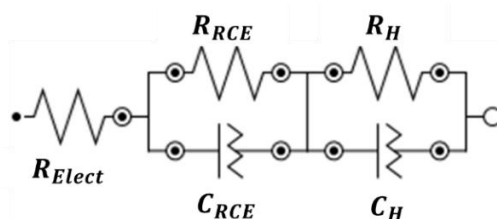


Figura 4.30. Circuito equivalente utilizado para simular el proceso de transferencia de carga en la interfase PdS/electrolito.

donde R_{RCE} y R_H son las resistencias de la región de carga espacial y de la capa de Helmholtz, C_{RCE} y C_H las capacidades de respectivas. R_{Elect} será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito⁴⁵, cuyos valores serán siempre reproducibles en la medida de este material, en este caso, la media ha resultado $R_{Elect} = 12 \pm 1\Omega$. En estos ajustes se ha utilizado el elemento de fase constante C_{CPE} en lugar de

condensadores puros al igual que en el caso del TiS_3 por los mismos motivos (no son condensadores puros). Los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla. 4.2.

V vs. $Ag/AgCl$	Condiciones	$R_{RCE}(\Omega)$ ± 1	$C_{RCE}(\mu F)$ ± 0.5	$R_H(\Omega)$ ± 1	$C_H(mF)$ ± 0.5
0.3	Oscuridad	$1.46 \cdot 10^3$	21.8	458	2.8
	Luz	$1.35 \cdot 10^3$	22.3	296	1.7
0.4	Oscuridad	474.39	21.9	49	7.9
	Luz	394.66	22.2	48	9.8
0.5	Oscuridad	116.10	24.9	31	7.2
	Luz	105.56	27.4	25	11.1

Tabla 4.2. Datos resultantes de EIS a una muestra de PdS sulfurada a $350^\circ C$ bajo condiciones de polarización en oscuridad y bajo iluminación de $270mW/cm^2$.

Como podemos observar existe una disminución apreciable en los valores de las resistencias asociadas a la transferencia de carga en la región de carga espacial al aumentar el potencial de polarización (más de un orden de magnitud entre 0.3 y $0.5V$ vs. $Ag/AgCl$). Cuando iluminamos, se produce un decrecimiento en la resistencia que ofrece la región de carga espacial, R_{RCE} , formada en el PdS , al igual que en R_H , pero mucho menos significativa que en el caso del TiS_3 . En cuanto a las capacidades, la capacidad de la zona de carga espacial C_{RCE} , apenas cambia, pero aumenta ligeramente con la iluminación, y la doble capa de *Helmholtz* no sigue una tendencia clara. En cualquier caso, ambas se encuentran dentro del margen de error.

Además se ha calculado la frecuencia del punto máximo, el tiempo de decaimiento, el coeficiente de difusión aparente cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.3. En la Tabla 4.3 vemos como la frecuencia en el punto máximo aumenta en función del potencial de polarización, de modo que el tiempo de decaimiento es menor, lo cual nos indica que el proceso se produce de manera más rápida. Por último se han determinado las constantes de reacción utilizando el mismo modelo que en el capítulo anterior de *L. M. Peter*^{49, 53} considerando la

posibilidad de una reacción de recombinación de portadores a través de estados superficiales, los cuales se incluyen en la tabla 4.3. Estas constantes se han calculado con la respuesta bajo iluminación con luz blanca a $270\text{mW}/\text{cm}^2$.

V vs.Ag/AgCl	$f_{\max}(\text{rad s}^{-1})$	$\tau_D(\text{s})$	$D_{ap}(\text{10}^{-12}\text{m}^2\text{s}^{-1})$	$k_{tr}(\text{s}^{-1})$	$k_{rec}(\text{s}^{-1})$
0.3	6.29	0.20	0.1528	39.53	$5.98 \cdot 10^{-8}$
0.4	18.59	0.06	0.5016	116.80	$4.26 \cdot 10^{-8}$
0.5	67.01	0.02	1.6414	352.89	$3.56 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.3. Resultados de los cálculos de frecuencia máxima, tiempo de decaimiento, coeficiente de difusión aparente y constantes cinéticas para el PdS a diferentes polarizaciones y bajo condiciones de iluminación.

Como puede verse la constante de transferencia de carga aumenta con el potencial de polarización, siendo casi un orden de magnitud mayor a 0.5 que a 0.3V vs Ag/AgCl . Sin embargo, la constante de recombinación disminuye al aumentar el potencial. La relación entre ambas constantes revela que la reacción de recombinación presente en este proceso es despreciable y no interfiere en el proceso de fotogeneración de hidrógeno.

Estos resultados son acordes con las fotocorrientes y evoluciones de hidrógeno presentadas por este material.

4.8. Crecimiento de sulfuro de paladio a diferentes temperaturas. Influencia de la aparición de nuevas especies en las propiedades de fotogeneración

Después del análisis de las propiedades fotoelectroquímicas que se ha hecho del PdS sulfurado a 350°C se ha estudiado como afecta a estas propiedades aumentar la temperatura de crecimiento hasta 450 y 500°C .

4.8.1. Crecimiento de los materiales y caracterización estructural y morfológica

Con la finalidad de analizar la fotorespuesta del PdS obtenido a mayores temperaturas de crecimiento se han utilizado láminas delgadas depositadas tanto en sustratos de vidrio como de titanio.

Las propiedades estructurales y de transporte de las láminas sulfuradas a 350, 400 y 450°C sobre sustratos de vidrio se presentan en la Tabla 4.4. En las figuras 4.23 y 4.24 se muestran los difractogramas de rayos X y las imágenes *SEM* de algunas de las muestras. La diferencia más importante es que aparece una nueva fase: PdS_2 ortorrómbico. Del análisis de los difractogramas correspondientes a las muestras que contienen ambos sulfuros (PdS tetragonal *JCPDS* ICDD – 78 – 0206 y PdS_2 ortorrómbico *JCPDS* – ICDD – 01 – 72 – 1198) se han determinado los porcentajes de las distintas fases. A 400°C la muestra presenta un porcentaje de PdS_2 del 34% y de PdS del 69%. Las muestras sulfurada a 450°C tienen un porcentaje de PdS_2 de más del 90%.

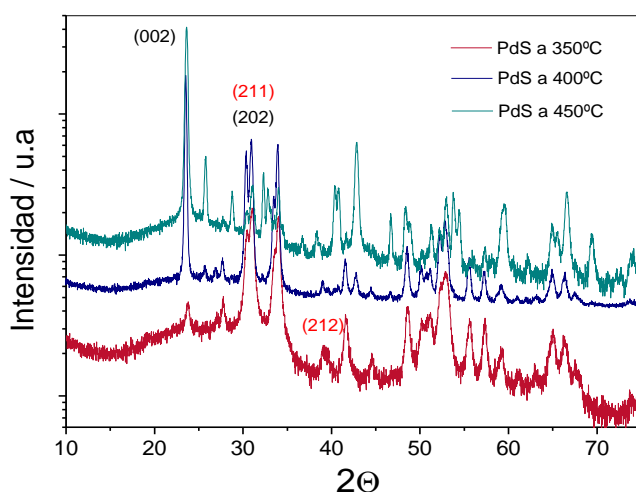


Figura 4.31. Difractogramas de las muestras de paladio depositadas sobre vidrio y sulfuradas a 350, 400 y 450°C.

Las resistividades de las diferentes muestras son similares, mostrando valores del orden de $28.0 \pm 0.1 \Omega cm$ aunque puede observarse que las películas sulfuradas a temperaturas más altas y con presencia de PdS_2 tienen una resistividad ligeramente mayor ($76.0 \pm 0.1 \Omega cm$). Sin embargo, el coeficiente Seebeck de las láminas que solamente contienen PdS ($350^\circ C$) es negativo, e incluso para muestras sulfuradas a $400^\circ C$, donde coexisten PdS y PdS_2 , mientras que es positivo cuando la fase principal es el PdS_2 ($450^\circ C$). En una de las pocas referencias que existen sobre PdS_2 ⁵⁴ se encuentra un valor del coeficiente Seebeck de $S = -250 \mu V/K$, lo que indica que se trata de un material con conductividad tipo n , en contradicción con los resultados obtenidos en este trabajo (el coeficiente Seebeck positivo en los materiales con más de un 90% de PdS_2 indica que este es un material con conductividad tipo p).

En la muestra sulfurada a $450^\circ C$, que tiene un porcentaje de PdS_2 del 90%, se ha confirmado que tiene conductividad de tipo p por medidas de efecto Hall⁵⁵. Para estudiar el tamaño de los cristales del PdS_2 se han considerado dos dirección (002) que corresponde al pico más intenso. El tamaño del cristal de PdS_2 alcanza los $379 nm$. La tabla 4.4 muestra una relación de estas propiedades en función de la temperatura de crecimiento.

$T^a(^{\circ}C)$	$\rho(\Omega \cdot cm)$	$S(\mu V/K)$	$D_{212}PdS(nm)$	$D_{002}PdS_2(nm)$
350	28.1 ± 0.1	-260 ± 10	38.3 ± 0.1	--
400	42.1 ± 0.1	-180 ± 10	94.3 ± 0.1	--
450	76.1 ± 0.1	$+450 \pm 10$	--	379 ± 0.1

Tabla 4.4. Relación de propiedades de transporte de las muestras de PdS sulfuradas a diferentes temperaturas sobre sustratos de vidrio.

La Figura 4.24 muestra las imágenes *SEM* de una película sulfurada a $450^\circ C$ en la cual se observa la aparición de una nueva morfología, que nos recuerda a unas

ruedas dentadas de engranajes. El análisis *EDX* de esta morfología confirma que son disulfuro de paladio (PdS_2).

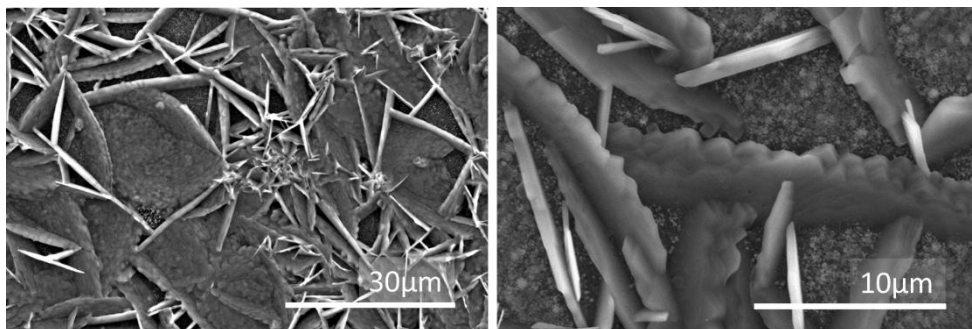


Figura 4.32. Fotografías de las muestras de Paladio sobre vidrio sulfuradas a 450°C.

Las películas sulfuradas a 450°C se han caracterizado también ópticamente en las mismas condiciones que las muestras sulfuradas a 350°C. Se ha utilizado la misma expresión y ajuste $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ y se determina un E_{gap} de $1.36 \pm 0.02 eV$ y $1.32 \pm 0.02 eV$, por lo tanto, estos resultados sugieren que a pesar de la aparición de PdS_2 las propiedades de absorción óptica no se han visto modificadas.

En la Figura 4.25(a) se puede observar el borde de absorción y en la parte (b) el ajuste de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$. Se obtiene un coeficiente de absorción de $\alpha = 1.5 \cdot 10^7 cm^{-1}$ luego una longitud de penetración de $L_p \sim 6.67 \cdot 10^{-8} cm \cong 67 nm$.

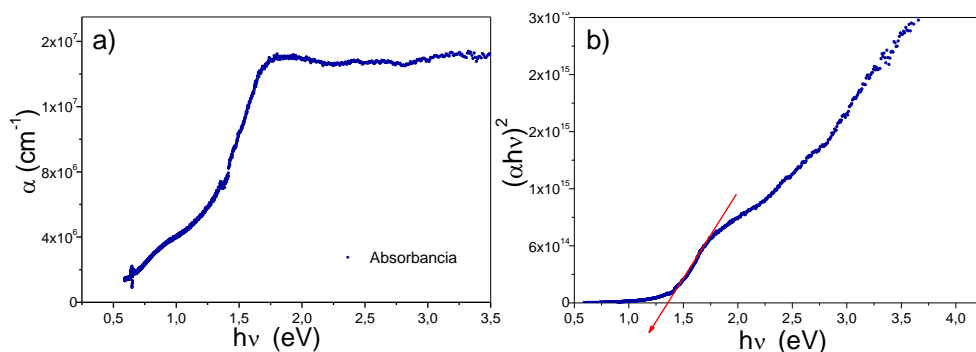


Figura 4.33. Borde de absorción y ajuste para determinar la energía de banda prohibida de las muestras de paladio depositadas sobre vidrio sulfuradas a 450°C.

En las muestras depositadas sobre sustrato de titanio, en los patrones de difracción de rayos X se pueden distinguir además los picos relativos a los sulfuros de *Pd* otros debidos a la presencia de TiS_3 monoclinico (*JCPDS – ICDD – 015 – 0783*) indicando que a 450 y 500°C se sulfura también el *Ti*. Sorprendentemente, sobre sustratos de titanio no aparece el PdS_2 lo que podría indicar un proceso de competición entre el *Ti* y el *Pd* por el azufre.

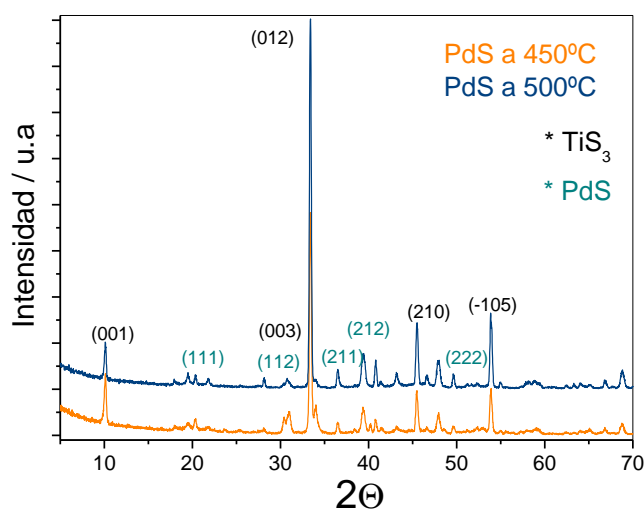


Figura 4.34. Difractogramas de las muestras de paladio depositadas sobre titanio y sulfuradas a 450 y 500°C.

La sulfuración del titanio observada en los patrones de RX puede confirmarse también por las imágenes de *SEM* (figura 4.27), en las que se pueden ver las imágenes de una película de paladio depositada sobre un sustrato de titanio y sulfurada a 450°C, en las que se observa la aparición de hilos de TiS_3 que atraviesan la película de PdS formando por tanto un electrodo compuesto por ambos materiales. La densidad de estos hilos es tan alta que no es posible distinguir cambios en la morfología del PdS que se encuentra debajo.

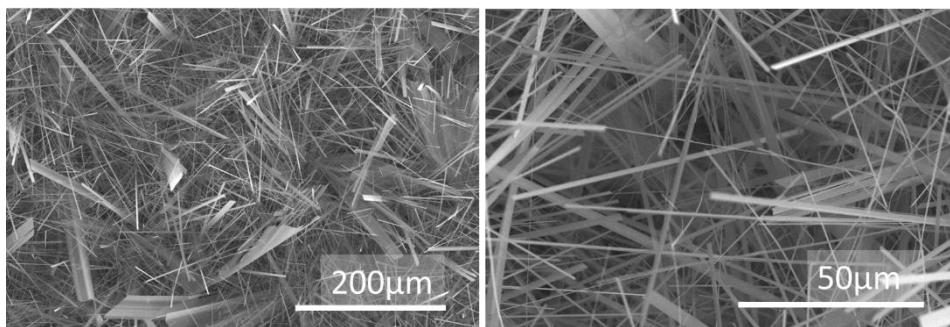


Figura 4.35. Imágenes de las películas de Sulfuro de Paladio sobre titanio obtenidas a 450°C.

La presencia de estos nanos hilos sugiere que el comportamiento de estas muestras como fotoelectrodos podría ser comparable al observado en muestras de TiS_3 . Las imágenes de las muestras obtenidas a 500°C resultan similares a las aquí presentadas, sin poder observarse tampoco posibles cambios en la superficie del PdS debido a la densidad de hilos de TiS_3 .

4.8.2. Fotogeneración de hidrógeno utilizando muestras de PdS crecidas a 450 y 500°C

Para realizar un primer esbozo sobre la capacidad para generar hidrógeno de estos electrodos en los cuales encontramos la presencia de dos sulfuros metálicos muy distintos, se ha elegido el mínimo potencial de polarización a partir del cual teníamos buena respuesta en el caso del sulfuro de paladio y se ha realizado la medida con las muestras sulfuradas a 450 y 500°C. Los resultados se han comparado con los obtenidos en muestras sulfuradas a 350°C.

En la figura 4.28 vemos la comparación de las densidades de corriente durante la reacción de evolución de hidrógeno (HER) de las muestras crecidas a las diferentes temperaturas.

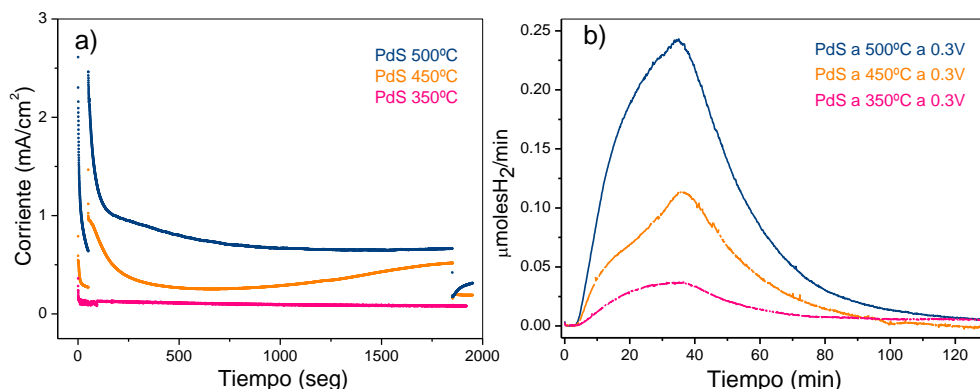


Figura 4.36. Densidades de corriente durante la evolución de hidrógeno a) y flujo de fotogeneración e $\mu\text{moles H}_2/\text{min}$ b) para las muestras depositadas sobre titanio sulfuradas a 350, 450 y 500°C.

El aumento tanto en la densidad de corriente, como lógicamente en la evolución de hidrógeno está relacionada directamente con la aparición del TiS_3 ya que se trata de un material como mayor fotorespuesta y mayor capacidad de fotogeneración que el PdS .

Comparando las muestras sintetizadas a las tres temperaturas que aparecen en la tabla 4.5 con aquellas formadas únicamente por TiS_3 puede verse que la cantidad total de H_2 crece significativamente cuando aumentamos de 350 a 450, y estas a 500°C.

Fotoelectrodo	Densidad de corriente(mA)	H_2 in 20 min (μmolH_2)	Eficiencia Fotoconversión η %
<i>PdS 350°C</i>	~0.08	1.17 ± 0.2	0.08 ± 0.02
<i>PdS – TiS₃ 450°C</i>	~0.50	3.12 ± 0.2	0.07 ± 0.02
<i>PdS – TiS₃ 500°C</i>	~0.65	7.25 ± 0.2	0.27 ± 0.02
<i>TiS₃ 500°C</i>	~4.50	63.5 ± 0.2	2.88 ± 0.02

Tabla 4.5. Comparativa de los resultados de fotogeneración de hidrógeno obtenidos utilizando los electrodos con lámina delgada de paladio (100nm) sulfurados a 350, 450 y 500°C con los formados únicamente por TiS_3 sulfurados a 500°C.

Todas ellas presentan eficiencias de conversión menores que las muestras formadas únicamente por TiS_3 , por lo que el aumento puede ser atribuido al cambio de compuesto de PdS a TiS_3 químico que se produce por el aumento de la temperatura de sulfuración.

Los resultados de las muestras con lamina delgada de paladio sulfurados a $500^{\circ}C$ comparados con los obtenidos utilizando muestras de TiS_3 producido por sulfuración directa de titanio son menores como se puede ver en la tabla 4.4. Las muestras obtenidas por sulfuración de discos de titanio sin paladio muestran ratios de evolución de H_2 de $2\mu molH_2/min$ ⁵⁶ mientras que en las muestras con Pd depositado en las mismas condiciones el flujo es aproximadamente 10 veces menor, $0.25\mu molH_2/min$. Esto indica que la eficiencia de fotoconversión es también del orden de 10 veces mayor y que el Pd debe actuar como resistencia al paso de corriente.

Una vez concluidos los experimentos de fotogeneración se han realizado medidas de difracción de rayos X para comprobar la estabilidad de las muestras. En la figura 4.37 se presentan los difractogramas obtenidos. En ellas se observa una disminución de la intensidad de los picos del TiS_3 que puede ser debido a que parte del material se haya desprendido del sustrato, o a debido al contacto con el electrolito y el paso de corriente los hilos se deterioran y se observe un cambio en las intensidades por pérdida de cristalinidad.

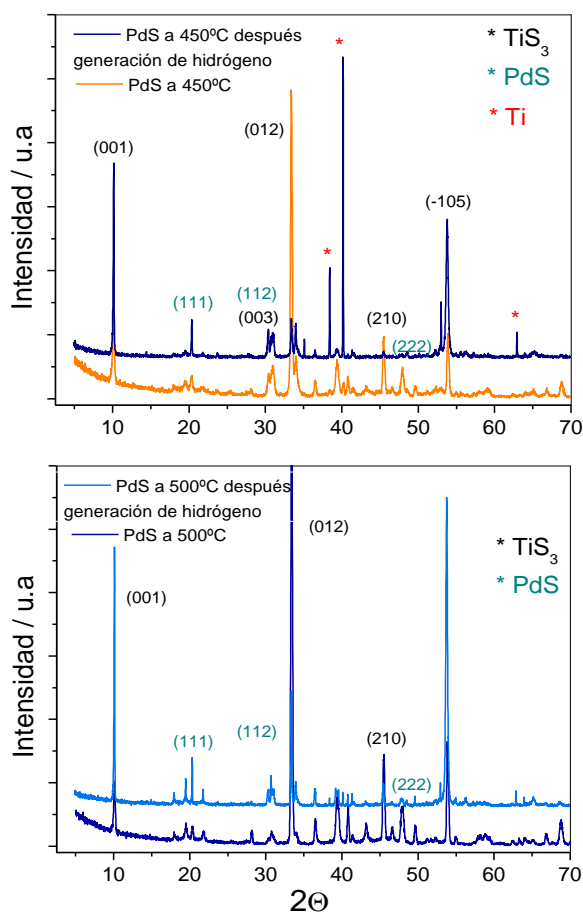


Figura 4.37. Difractogramas de rayos X de las muestras de paladio sobre titanio sulfuradas a 450 y 500°C antes y después de la reacción de evolución del hidrógeno.

El hecho de que a 450°C aparezcan unos picos debidos al sustrato de titanio, sugiere un degradamiento de la película con disminución del espesor que hace más visible el sustrato. Con respecto al PdS se observa que se mantiene la estructura y las intensidades de los picos. Además, no se observa la aparición de nuevas especies debidas a descomposición u oxidación de las muestras.

Conclusiones

- ✓ Se han sintetizado muestras fotoactivas de *PdS* a diferentes temperaturas que generan fotopotenciales del orden de decenas de mV, dependiendo del espesor, con una respuesta temporal cuya constante aumenta con la intensidad de la iluminación hasta alcanzar valores de ~ 300 s.
- ✓ Se ha determinado la energía de banda prohibida de las muestras sintetizadas sobre substratos transparentes por medidas de absorción óptica y se ha obtenido un valor de 1.4eV asociado a una transición directa. Este valor es acorde con los publicados previamente.
- ✓ Se ha calculado la penetración de la luz en la muestra en el rango de λ visible resultando un valor medio de $\sim 20\text{nm}$.
- ✓ Se ha determinado el potencial de banda plana de la interfase $\text{PdS}/\text{SO}_3^{2-}$ obteniéndose un valor de -0.65V vs. NHE . Se ha descrito el diagrama de niveles de energía de la interfase $\text{PdS}/\text{SO}_3^{2-}$ que nos ha revelado la viabilidad termodinámica de este material para producir hidrógeno.
- ✓ Se ha realizado un estudio cinético mediante *EIS* y se han podido determinar los circuitos equivalentes del sistema electroquímico y las constantes cinéticas de las reacciones implicadas en el proceso, concluyendo que es la transferencia de carga en la región de carga espacial del *PdS* el paso limitante de la reacción.
- ✓ Se han cuantificado flujos de hidrógeno utilizando *PdS* por primera vez a partir de potenciales de polarización de 0.3V vs. Ag/AgCl mediante espectrometría de masas. Se han calculado las eficiencias de dicho proceso alcanzando valores de 0.51%.
- ✓ Se ha demostrado la viabilidad del *PdS* para fotogenerar hidrogeno siendo las condiciones más favorables medio acuoso con pH básico, 0.5V vs Ag/AgCl y muestra sulfurada a 350°C .

Bibliografía

- (1) Power Diffraction File Alphabetical Index, ICDD, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, , (JCPDS-ICDD 44-1288, JCPDS-ICDD 46-1043, JCPDS-ICDD 78-0206).
- (2) Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*; Edición: 4th Revised edition.; Oxford University Press: London/New York, 1975.
- (3) Díaz-Chao, P.; Ferrer, I. J.; Ares, J. R.; Sanchez, C. Cubic Pd₁₆S₇ as a Precursor Phase in the Formation of Tetragonal PdS by Sulfuration of Pd Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5329–5335.
- (4) Ferrer, I. J.; Díaz-Chao, P.; Pascual, A.; Sánchez, C. An Investigation on Palladium Sulphide (PdS) Thin Films as a Photovoltaic Material. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 5783–5786.
- (5) Maciá, M. D.; Díaz-Chao, P.; Clamagirand, J. M.; Ares, J. R.; Ferrer, I. J.; Sánchez, C. Photoelectrochemical Properties of Palladium Sulfide (PdS). In *DECHEMA*; 2010; Vol. Extended abstracts, Book A, pp. 493–495.
- (6) Asier Aranzábal Colom. *Propiedades Fotoelectroquímicas de Sulfuro de Paladio*; Trabajo fin de Máster; Universidad Autónoma de Madrid, 2011.
- (7) Pablo Díaz Chao. Sulfuros de Metales de Transición En Película Delgada Para Aplicaciones Termoeléctricas Y Fotovoltaicas. Formación Y Dopaje., Universidad Autónoma de Madrid, 2009.
- (8) J. R. Ares; P. Díaz-Chao; J. M. Clamagirand; D. Maciá; I. J. Ferrer; C. Sánchez. Palladium Sulfide (PdS) Films as a New Thermoelectric Sulfide Compound. In; 2010; Vol. Extended abstracts, Book A, pp. 526–528.
- (9) Bladon, J. J.; Lamola, A.; Lytle, F. W.; Sonnenberg, W.; Robinson, J. N.; Philipose, G. A Palladium Sulfide Catalyst for Electrolytic Plating. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1206–1213.
- (10) Malik, M. A.; O'Brien, P.; Revaprasadu, N. Synthesis of TOPO-Capped PtS and PdS Nanoparticles from [Pt(S₂CNMe(Hex))₂] and [Pd(S₂CNMe(Hex))₂]. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 92–97.
- (11) Platinum Group Metal Chalcogenides. *Johnson Matthey Technology Review*.

- (12) Mashkina, A. V.; Sakhaltueva, L. G. Gas-Phase Thiophene Hydrogenation to Tetrahydrothiophene over Sulfide Catalysts. *Kinet. Catal.* **2002**, *43*, 107–114.
- (13) Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Toulhoat, H. Ab Initio Density Functional Studies of Transition-Metal Sulphides: II. Electronic Structure. *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 11107.
- (14) Gaskell, T F. The Structure of Braggite and Palladium Sulphide. *Z. Fuer Krist. Krist. Krist. -1441977* **1937**, *96*, 203–213.
- (15) Bither, T. A.; Donohue, P. C.; Young, H. S. Palladium and Platinum phosphochalcogenides—Synthesis and Properties. *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 300–307.
- (16) Folmer, J. C. W.; Turner, J. A.; Parkinson, B. A. Photoelectrochemical Characterization of Several Semiconducting Compounds of Palladium with Sulfur And/or Phosphorus. *J. Solid State Chem.* **1987**, *68*, 28–37.
- (17) Yang, J.; Yan, H.; Wang, X.; Wen, F.; Wang, Z.; Fan, D.; Shi, J.; Li, C. Roles of Cocatalysts in Pt–PdS/CdS with Exceptionally High Quantum Efficiency for Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Catal.* **2012**, *290*, 151–157.
- (18) Yan, H.; Yang, J.; Ma, G.; Wu, G.; Zong, X.; Lei, Z.; Shi, J.; Li, C. Visible-Light-Driven Hydrogen Production with Extremely High Quantum Efficiency on Pt–PdS/CdS Photocatalyst. *J. Catal.* **2009**, *266*, 165–168.
- (19) Panthi, G.; Barakat, N. A. M.; Park, M.; Kim, H.-Y.; Park, S.-J. Fabrication of PdS/ZnS NPs Doped PVAc Hybrid Electrospun Nanofibers: Effective and Reusable Catalyst for Dye Photodegradation. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 298–302.
- (20) Joan Gustems Viñas. *Propiedades Y Caracterización de Sulfuros Metálicos Para Su Utilización Como Fotoelectrodos En La Producción de Hidrógeno Por Vía Fotoelectroquímica*; Trabajo fin de Máster; Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- (21) Jose Ramón Ares Fernández. *Mecanismo de Formación Y Tipo de Conductividad En Películas Delgadas de Piritita*, Universidad Autónoma de Madrid, 2002.
- (22) Antonio Pascual. *La Formación de Películas Delgadas de Sulfuros Metálicos Investigada Mediante Medidas in Situ de Sus Propiedades de Transporte*, Universidad Autónoma de Madrid, 2005.

- (23) Telkes, María. Thermoelectric Power and Electrical Resistivity of Minerals. *Am. Mineral.* **1950**, 536–555.
- (24) Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 013705.
- (25) Savinov, E. N.; Gruzdkov, Y. A.; Parmon, V. N. Suspensions of Semiconductors with microheterojunctions—A New Type of Highly Efficient Photocatalyst for Dihydrogen Production from Solution of Hydrogen Sulfide and Sulfide Ions. *Int. J. Hydrog. Energy* **1989**, 14, 1–9.
- (26) Ehsan, M. A.; Ming, H. N.; McKee, V.; Peiris, T. A. N.; Wijayantha-Kahagala-Gamage, U.; Arifin, Z.; Mazhar, M. Vysotskite Structured Photoactive Palladium Sulphide Thin Films from Dithiocarbamate Derivatives. *New J. Chem.* **2014**, 38, 4083–4091.
- (27) Li, M.; Li, J. C. Size Effects on the Band-Gap of Semiconductor Compounds. *Mater. Lett.* **2006**, 60, 2526–2529.
- (28) Lang, X. Y.; Zheng, W. T.; Jiang, Q. Finite-Size Effect on Band Structure and Photoluminescence of Semiconductor Nanocrystals. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2008**, 7, 5–9.
- (29) Nevskaja, D. M.; Ferrer, I. J.; Sánchez, C. Open Circuit Photopotentials in N-FeS₂ Natural Single-Crystal/aqueous Electrolyte Junctions. *Sol. Energy Mater.* **1991**, 22, 127–135.
- (30) Salvador, P.; Gutiérrez, C.; Campet, G.; Hagenmüller, P. Influence of Mechanical Polishing on the Photoelectrochemical Properties of SrTiO₃ Polycrystalline Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 550–555.
- (31) Salvador, P. Hole Diffusion Length in n-TiO₂ Single Crystals and Sintered Electrodes: Photoelectrochemical Determination and Comparative Analysis. *J. Appl. Phys.* **1984**, 55, 2977–2985.
- (32) M. Barawi; I. J. Ferrer; J. R. Ares; C. Sánchez. Hydrogen Evolution Using Palladium Sulfide (PdS) Nano-Corals as Photoanodes in Aqueous Solution. *Appl. Mater Interfaces* **2014**.
- (33) Haque, C. A.; Fritz, J. H. Work Function Changes on Contact Materials. *IEEE Trans. Parts Hybrids Packag.* **1974**, 10, 27–31.

- (34) Kim, H.; Kim, J.; Kim, W.; Choi, W. Enhanced Photocatalytic and Photoelectrochemical Activity in the Ternary Hybrid of CdS/TiO₂/WO₃ through the Cascadal Electron Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9797–9805.
- (35) Buehler, N.; Meier, K.; Reber, J. F. Photochemical Hydrogen Production with Cadmium Sulfide Suspensions. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3261–3268.
- (36) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299.
- (37) Ng, C.; Ng, Y. H.; Iwase, A.; Amal, R. Influence of Annealing Temperature of WO₃ in Photoelectrochemical Conversion and Energy Storage for Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5269–5275.
- (38) Seol, M.; Jang, J.-W.; Cho, S.; Lee, J. S.; Yong, K. Highly Efficient and Stable Cadmium Chalcogenide Quantum Dot/ZnO Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 184–189.
- (39) Parkinson, B. On the Efficiency and Stability of Photoelectrochemical Devices. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 431–437.
- (40) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473.
- (41) Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C. C. Photo-Electrochemical Hydrogen Generation from Water Using Solar Energy. Materials-Related Aspects. *Int. J. Hydrog. Energy* **2002**, *27*, 991–1022.
- (42) Li, Z.; Luo, W.; Zhang, M.; Feng, J.; Zou, Z. Photoelectrochemical Cells for Solar Hydrogen Production: Current State of Promising Photoelectrodes, Methods to Improve Their Properties, and Outlook. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 347–370.
- (43) Hodes, G. Photoelectrochemical Cell Measurements: Getting the Basics Right. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1208–1213.
- (44) Seitz, L. C.; Chen, Z.; Forman, A. J.; Pinaud, B. A.; Benck, J. D.; Jaramillo, T. F. Modeling Practical Performance Limits of Photoelectrochemical Water Splitting Based on the Current State of Materials Research. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1372–1385.

- (45) Orazem, M. E. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2008.
- (46) Wilson, R. H.; Sakata, T.; Kawai, T.; Hashimoto, K. Analysis of the Transient Response of a Semiconductor-Electrolyte Circuit to a Short Light Pulse: Application to CdSe Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1082–1087.
- (47) Bitterling, K.; Willig, F.; Decker, F. Picosecond Time-Resolved Measurements of Fast Recombination Losses in the Photoresponse of Semiconductor/liquid Junction Cells. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *228*, 29–44.
- (48) Kenyon, C. N.; Ryba, G. N.; Lewis, N. S. Analysis of Time-Resolved Photocurrent Transients at Semiconductor/liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12928–12936.
- (49) Peter, L. M. Dynamic Aspects of Semiconductor Photoelectrochemistry. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 753–769.
- (50) Bisquert, J.; Cendula, P.; Bertoluzzi, L.; Gimenez, S. Energy Diagram of Semiconductor/Electrolyte Junctions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 205–207.
- (51) Lopes, T.; Andrade, L.; Ribeiro, H. A.; Mendes, A. Characterization of Photoelectrochemical Cells for Water Splitting by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 11601–11608.
- (52) Macdonald, J. R.; Kenan, W. R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*; 1 edition.; Wiley-Interscience: New York, 1987.
- (53) Ponomarev, E. A.; Peter, L. M. A Generalized Theory of Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS). *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 219–226.
- (54) Hulliger, F. Electrical Properties of Some Nickel-Group Chalcogenides. *J. Phys. Chem. Solids* **1965**, *26*, 639–645.
- (55) Eduardo Flores. *Análisis Del Tipo de Conductividad En Sulfuros Metálicos Semiconductores*; Trabajo fin de Máster; Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- (56) Barawi, M.; Flores, E.; Ferrer, I. J.; Ares, J. R.; Sánchez, C. Titanium Trisulphide (TiS₃) Nanoribbons for Easy Hydrogen Photogeneration under Visible Light. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7959–7965.



CAPÍTULO 5

PIRITA DOPADA CON TITANIO. SÍNTESIS,
CARACTERIZACIÓN E INVESTIGACIÓN DE SUS PROPIEDADES
FOTOELECTROQUÍMICAS.

Contenido

5.1. Síntesis de las películas delgadas de Pirita (<i>FeS₂</i>) dopada con titanio a diferentes temperaturas	259
5.1.1. Deposición de la lámina delgada de hierro	259
5.1.2. Sulfuración de las películas.	260
5.2. Caracterización estructural, morfológica y de las propiedades de transporte de las películas de Pirita.	261
5.2.1. Caracterización estructural mediante difracción de Rayos X y EDX	261
5.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido. SEM-FEG.....	265
5.3. Caracterización electroquímica.....	267
5.3.1. Potencial de estabilización y Fotopotencial.....	267
5.3.2. Respuesta de Fotocorriente en función del potencial de polarización.	270
5.4. Determinación de la posición de las bandas de energía de la Pirita.....	272
5.4.1. Cálculo de la Energía de banda prohibida.....	272
5.4.2. Determinación del potencial de banda plana.....	275
5.5. Fotogeneración de hidrógeno con electrodo de Pirita dopada con Titanio.	277
5.5.1. Estabilidad de los electrodos frente al tiempo de medida.	279
5.6. Comportamiento cinético de la pirita.	282
5.7. Comportamiento como fotogeneradores de hidrógeno de los electrodos formados por Pirita dopada con Ti y TiS ₃	288
5.7.1. Pirita sulfurada a 400°C y 500°C.....	288

5.7.2. Estabilidad de los electrodos crecidos a 400 y 500°C frente a la fotogeneración de hidrógeno.....	293
Conclusiones	295
Bibliografía.....	297
Sistema Sievert.....	3
Espectroscopia de desorción térmica (TDS).....	6
Calorimetría diferencial de barrido de alta presión (DSC-HP)	8

La pirita (FeS_2) es un material abundante¹, no tóxico y de precio muy bajo^{2,3}. Está formada por hierro en estado Fe^{2+} y azufre en estado S_2^{2-} y cristaliza en el sistema cúbico, con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) tipo $NaCl$. Con esta cristalización los átomos de Fe se encuentran coordinados octaédricamente con seis S , mientras que los átomos de S se encuentran coordinados tetraédricamente con tres átomos de Fe y uno de S .

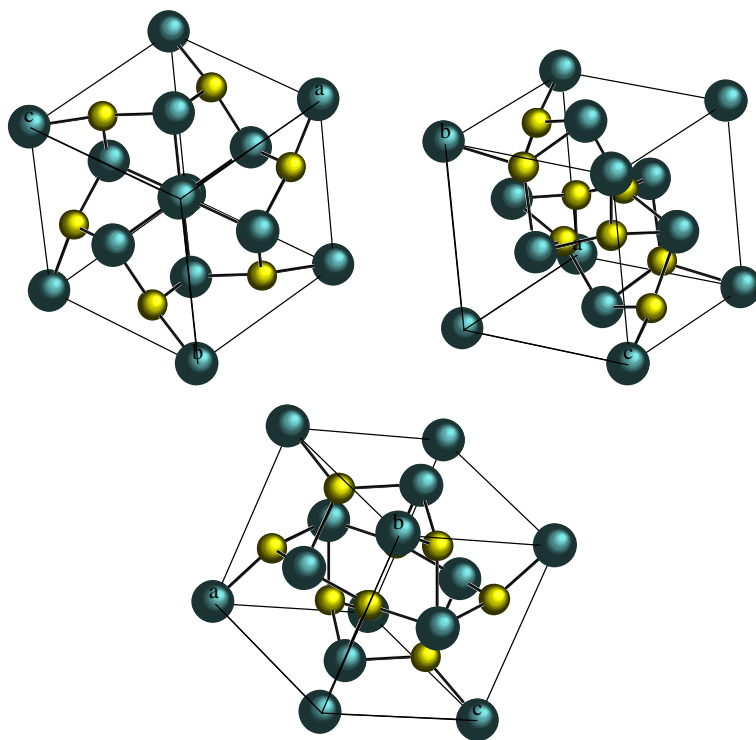


Figura 5.1. Estructura de la celda unidad de la pirita donde las esferas de color amarillo representan los átomos de azufre y las los verdes los átomos de hierro.

La celda unidad de la Pirita tiene cuatro moléculas de FeS_2 , donde los átomos de Fe forman una estructura FCC mientras que los dímeros $S - S$ están orientados cada uno en una de las cuatro direcciones que marcan las diagonales del cubo. Los dos átomos de azufre que forman el dímero comparten entre si dos electrones formando un enlace covalente. A su vez, cada uno de los dos átomos de azufre forma un enlace iónico con el átomo de Fe , por lo que la formula química de la pirita se suele escribir $Fe^{2+} S_2^{2-}$. De esta forma, la banda de valencia está determinada por el triplete t_{2g} que proviene del desdoblamiento del orbital $3d$ del átomo de Fe y el $3p$ del S . Igualmente, la banda de conducción queda determinada por el doblete e_g del orbital $3d$ del Fe y el $4s$ del S ⁴⁻⁶. Esta configuración le confiere a la pirita una anchura de banda de aproximadamente $1eV$ ⁷⁻¹⁰.

Además del interés geológico propio de todos los minerales, la pirita ha sido ampliamente estudiada por otras ramas de la ciencia. Desde el punto de vista cristalográfico, la estructura de la FeS_2 es muy común a otros calcogenuros metálicos menos abundantes como $RuS_2, FeSe_2, CoS_2, NiS_2$ ¹¹, etc. Por ello es utilizado de forma habitual como prototipo cristalográfico. Otra de las ramas de investigación sobre la pirita es su utilización en aplicaciones para la conversión de energía como por ejemplo como electrodo positivo en baterías comerciales Li/FeS_2 que trabajan a temperatura ambiente^{12,13}.

Este interés creciente es debido a que posee unas propiedades que la hacen muy atractiva, además de la facilidad de dopaje que lugar a la posibilidad de modificarlas mediante ingeniería de materiales. En primer lugar, exhibe una baja energía de banda prohibida que hace que resulte adecuada para aplicaciones de absorción de luz visible ($0.95eV$)^{8,9,14,15}, además presenta un elevado coeficiente de absorción en la zona del espectro de radiación del visible ($\sim 10^5 cm^{-1}$)¹⁰. Debido a estas atractivas propiedades, la pirita empezó a ser propuesta, mayoritariamente por parte del grupo del profesor *H. Tributsch*, en los años 80 como un material

prometedor, para aplicaciones fotovoltaicas^{8,16,17} y fotoelectroquímicas^{17,18}. Después de unas décadas donde el interés disminuyó de manera considerable, este se ha renovado recientemente proponiéndose nuevas formas de síntesis y morfologías^{19–23}. Actualmente se trabaja con este material para el diseño y fabricación de células fotovoltaicas^{14,20,24} y se está investigando la posibilidad de utilizarlo en celdas fotoelectroquímicas^{10,18,22,25}.

La pirita mineral puede presentarse con conductividad de tipo n y p dependiendo del tipo de impurezas que contenga que generalmente está asociado al lugar de origen y la forma de crecimiento, aunque en la mayoría de las ocasiones la encontramos exhibiendo conductividad de tipo n ^{25–28}. Sin embargo, cuando es sintetizada pura, siempre se obtiene de tipo p . Las piritas naturales se han investigado para ser utilizadas en dispositivos de conversión de energía, pero las eficiencias han resultado bastante pobres y poco reproducibles como para realizar un prototipo real con las mismas^{8,10,29,30}. Debido a ello, se han realizado numerosas investigaciones en síntesis de pirita, tanto en volumen como en lámina delgada, para tratar de controlar las propiedades y el dopaje de la misma, con el objetivo de mejorar su eficiencia como material foto conversor¹⁰, por ejemplo. Son muchos los elementos con los que se ha dopado este material, entre ellos níquel^{10,31}, cobalto^{32–34}, cobre^{35,36} zinc^{37,38}, estaño³⁹ ... Estos dopajes consiguen en su mayoría mejorar las propiedades de transporte o incluso variar las propiedades ópticas³⁸.

Sin embargo, a pesar de todas sus buenas propiedades y mejoras conseguidas la pirita aun muestra una eficiencia de conversión solar que dista mucho de la conseguida en células solares fabricadas con otros materiales^{40,41}. La razón de esta baja eficiencia se debe principalmente a varios factores: la dificultad de obtención de pirita de alta pureza, la existencia de procesos de recombinación rápidos de los portadores fotogenerados, la baja energía de banda prohibida y la imprecisión a la hora de controlar el dopaje de la misma⁴².

En trabajos recientes, como el presentado por *Xiao et al*³⁸, se presentan resultados de cómo dopando pirita con *Zn* es posible incrementar la energía de banda prohibida la pirita, por el contrario, *Fan et al*⁴³ muestran como disminuirlo por dopaje con *Cu*.

Todo ello nos invita a pensar la posibilidad de variar la energía de banda prohibida utilizando otros metales, como en este caso, el titanio. En nuestro laboratorio se han obtenido películas de *FeS₂* dopadas con *Ti* sobre distintos sustratos y se ha comprobado que estas películas bajo ciertas condiciones de preparación son de conductividad tipo *n*⁴⁴⁻⁴⁶. Se ha visto que las aplicaciones más interesantes de este material se han obtenido en esta configuración de lámina delgada²³ y por ello es como va a ser fabricada. El objetivo de investigación de este capítulo va a ser el estudio de las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de la pirita dopada con titanio. No existen publicaciones precedentes a esta tesis doctoral de la reacción de evolución de hidrógeno en celdas fotoelectroquímicas utilizando este material como fotoelectrodo.

5.1. Síntesis de las películas delgadas de Pirita (FeS_2) dopada con titanio a diferentes temperaturas

5.1.1. Deposición de la lámina delgada de hierro

Las películas de pirita dopadas con titanio se han preparado sobre sustratos de vidrio y titanio al igual que las películas de PdS . Puesto que se trata de pirita dopada con titanio, en las muestras depositadas sobre vidrio se ha depositado previamente una lámina delgada de $100 \pm 10nm$ de titanio. Para la fabricación de las láminas delgadas tanto de titanio como de hierro, se ha utilizado la evaporadora térmica descrita en el tema de técnicas experimentales. Se ha elegido un grosor de $\sim 100 \pm 10nm$ de hierro para la obtención de $\sim 350 \pm 10nm$ de espesor de pirita, ya que en trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio se ha demostrado que al sulfurar las películas de hierro estas aumentan de grosor aproximadamente en un 350%²³. En la Figura 5.2 observamos un difractograma de rayos X de una película de hierro de $100nm$ sobre uno de los discos de titanio sin sulfurar.

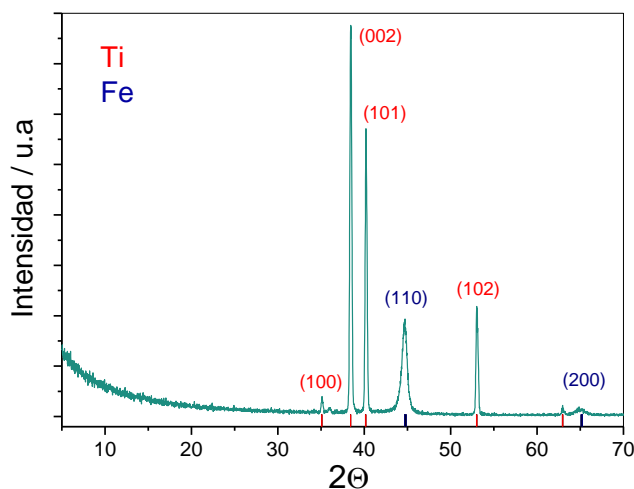


Figura 5.2. Difractograma de Rayos-X de una película de hierro evaporada (100nm) antes de la sulfuración sobre un sustrato de titanio.

Una vez depositadas las láminas, se ha medido su espesor utilizando el perfilómetro para comprobar que se han obtenido los espesores deseados y se ha medido un valor medio de $100 \pm 10\text{nm}$ de las películas sin sulfurar y un espesor de $\sim 350 \pm 10\text{nm}$ una vez sulfuradas.

5.1.2. Sulfuración de las películas.

Las temperaturas de sulfuración utilizadas han sido 200, 300, 400 y 500°C . Se han elegido estas temperaturas porque sabemos de trabajos anteriores que a partir de 200°C comienza la cristalización de la pirita⁴², y se ha elevado hasta 400 y 500°C para investigar cómo afecta al tamaño de cristal así como la posible influencia de la presencia del titanio en las muestras. Los tiempos de sulfuración en todos los casos han sido de 20 horas.

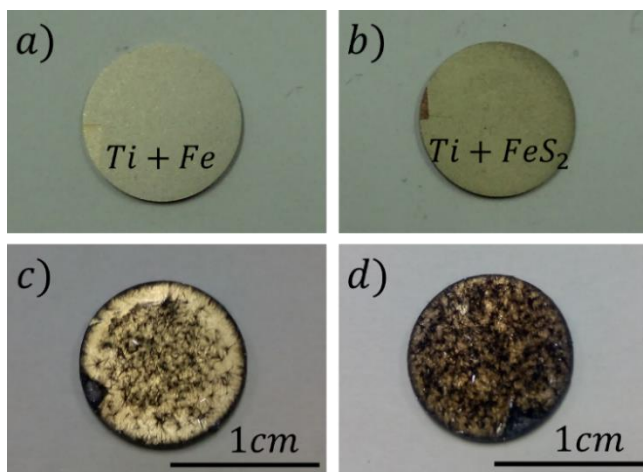


Figura 5.3. Muestra de la lámina delgada de hierro depositada sobre el disco de titanio antes(a) y después de la sulfuración a a) 300°C , b) 400°C y c) 500°C .

En la Figura 5.3 se puede observar unas muestras de película de hierro depositada sobre discos de titanio antes y después de la sulfuración a las distintas temperaturas 300, 400 y 500°C . Como se puede observar, a 300°C se aprecia un

oscurecimiento del disco, debido a la sulfuración del hierro, y a 400 y 500°C se observa como comienzan a aparecer los hilos de TiS_3 .

5.2. Caracterización estructural, morfológica y de las propiedades de transporte de las películas de Pirita.

Para la caracterización estructural y morfológica de este material nos centraremos en aquellas muestras que han sido depositadas sobre sustratos de titanio ya que serán el objetivo final de este trabajo. Las muestras depositadas sobre vidrio nos sirven para determinar el espesor de las mismas y las propiedades ópticas. Además se usarán para determinar las resistividades y coeficiente Seebeck, valores que se utilizarán para confirmar el dopaje de la pirita pero que no serán el objetivo central de este capítulo de tesis.

5.2.1. Caracterización estructural mediante difracción de Rayos X y EDX

En la Figura 5.4 vemos los difractogramas de las muestras depositadas sobre titanio. En ellos se ha identificado una estructura cúbica perteneciente al grupo espacial $Pa\bar{3}$ de acuerdo con el patrón *JCPDS – ICDD* 00 – 024 – 0076 perteneciente a la pirita y una estructura monoclinica, perteneciente al grupo espacial $P21/m$ de acuerdo con el patrón *JCPDS – ICDD* 00 – 015 – 0783, correspondiente al TiS_3 , además de los picos del sustrato de titanio.

Se puede observar como a partir de 300°C encontramos los picos de difracción de la pirita cuya intensidad aumenta con la temperatura de sulfuración. A 400°C vemos aparecer picos de TiS_3 , coexistiendo ambas especies, y a 500°C los picos de TiS_3 se hacen mucho más intensos, si bien es cierto que los picos de pirita permanecen aunque con menor intensidad. Esto es debido a que al aumentar la temperatura entramos en un rango donde termodinámicamente la formación de

sulfuro de titanio es muy favorable (tal y como se ha descrito en el capítulo 3) y ambas especies compiten en el proceso de formación.

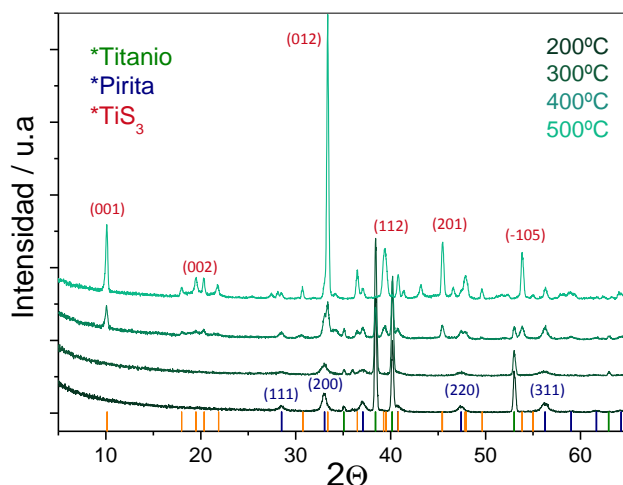


Figura 5.4. Diagrama de difracción de Rayos-X de las películas de hierro de 100nm depositadas sobre sustratos de titanio después de la sulfuración a 200, 300 400 y 500°C.

Del análisis cuantitativo de los difractogramas de rayos X se obtienen los valores del tamaño de cristalito y los parámetros de red que se presentan en la Tabla 5.1.

El tamaño de cristal se ha calculado utilizando el pico (311). Se ha utilizado este pico, en vez del más intenso (200), porque al aumentar la temperatura solapa con otro pico del TiS_3 y dificulta el cálculo. Se ha utilizado el pico (001) para calcular el tamaño de cristal del TiS_3 presentado en la Tabla 5.1.

$T^a(^{\circ}C)$	$EDX_{S/Fe}$	$a_{FeS_2}(\text{\AA})$	$D_{(311)}FeS_2(nm)$	$D_{(001)}TiS_3(nm)$
200	1.85 ± 0.1	5.43 ± 0.01	8.0 ± 0.1	--
300	2.40 ± 0.1	5.42 ± 0.01	13.0 ± 0.1	--
400	--	5.43 ± 0.01	22.8 ± 0.1	103.1 ± 0.1
500	--	5.42 ± 0.01	57.6 ± 0.1	197.0 ± 0.1

Tabla 5.1. Características estructurales de las películas delgadas de pirita depositadas sobre los sustratos de titanio.

El parámetro de red de la pirita no varía a medida que aumenta la temperatura de sulfuración, lo que sugiere que la formación de TiS_3 e incluso el dopaje con Ti no afectan al tamaño de red. Esto puede deberse a que el Ti se difunde a través de la red de la pirita y ocupa vacantes de azufre.

A medida que aumenta la temperatura de sulfuración lo hace el tamaño de cristalito de la pirita de una forma casi exponencial, como podemos ver en la figura 5.5. Esta dependencia del tamaño de cristal con la temperatura de sulfuración se ha observado en diferentes series de películas de pirita sintetizadas por este método en nuestro laboratorio⁴⁶⁻⁴⁸, independientemente del espesor de hierro de partida. Hay que destacar la presencia de TiS_3 no parece alterar la tendencia. Por otra parte, el tamaño de cristalito del TiS_3 también aumenta a medida que lo hace la temperatura, además de presentar valores muy superiores a los que hace cuando se sintetiza en solitario, $\sim 70nm$ a $450^\circ C$ y $\sim 83nm$ a $500^\circ C$. Esto parece indicar que la pirita ha influenciado de algún modo en el crecimiento del mismo.

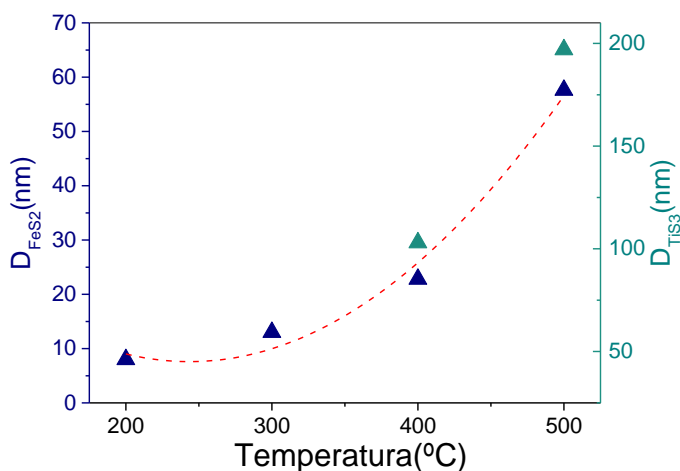


Figura 5.5. Tamaños de cristalito de la pirita y el TiS_3 en función de la temperatura de sulfuración.

Mediante *EDX*, se han estudiado estos hilos sin llegar a esclarecer la posible presencia de hierro en los mismos lo cual podría explicar este aumento en el tamaño

de cristalito. Actualmente se están haciendo nuevas investigaciones con el fin de explicar este fenómeno.

Con respecto a la estequiometría medida por *EDX* únicamente es posible estimarla en las muestras sulfuradas a 200 y 300°C grados ya que a partir de esa temperatura la relación *S/Fe* no sería fiable debido a que parte del azufre es utilizado para la sulfuración del titanio.

En el caso de las películas depositadas sobre vidrio, se ha depositado previamente 100nm de titanio para proporcionar la fuente de dopaje. Estas muestras únicamente han sido utilizadas para estudiar las propiedades ópticas y de transporte de la pirita, el resto de caracterización y medidas han sido realizadas con las películas depositadas sobre sustratos de titanio. En concreto, se ha medido la resistividad (ρ) y el coeficiente Seebeck (*S*) y los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

$T^a(^{\circ}C)$	$\rho(\Omega \cdot cm)$ ± 0.00001	$S(\mu V/K)$ ± 0.1
200	0.00043	+15.0
300	0.00067	-3.2
400	1.77000	-40.0
500	6.37000	--

Tabla 5.2. Relación de las propiedades de transporte de las películas delgadas de pirita dopadas con titanio depositadas sobre sustratos de vidrio.

Las propiedades de transporte nos confirman el dopaje tipo *n* de la película ya que la pirita sintética pura posee una conductividad de tipo *p* y en este caso, en la figura 5.6 observamos por el signo negativo de la pendiente un cambio en dicha conductividad. En esta figura se muestra la medida *Seebeck* de una película delgada sulfurada a 300°C, donde resulta un valor de $S = -3.2 \pm 0.1/K$.

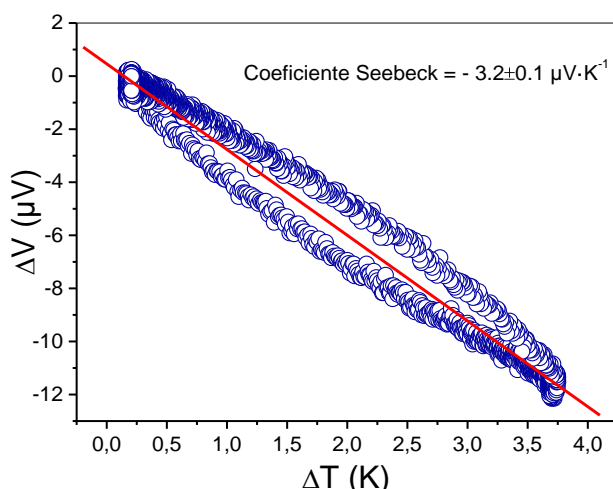


Figura 5.6. Medida del coeficiente Seebeck de una película delgada de pirita dopada con titanio sulfurada a 300°C.

Además la resistividad nos indica que se trata de un material con alta conductividad. Estas propiedades se están estudiando a fondo en el laboratorio con la finalidad de ser usados en dispositivos termoeléctricos^{44,49}.

5.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido. SEM-FEG

Para profundizar en el estudio de la morfología del material se han realizado fotografías utilizando diferentes microscopios electrónicos.

En la Figura 5.7 vemos las imágenes de las muestras sulfuradas a temperaturas de 200 y 300°C en las que puede observarse una superficie rugosa. Al aumentar hasta 400°C empiezan a aparecer nanohilos de TiS_3 , los cuales, como veíamos en capítulos anteriores, inicialmente tienen forma de abanicos antes de separarse. En la muestra sulfurada a 500°C se observan los hilos completamente formados, y el fondo donde se encuentra la pirita se observa con dificultad debido a la densidad de los mismos.

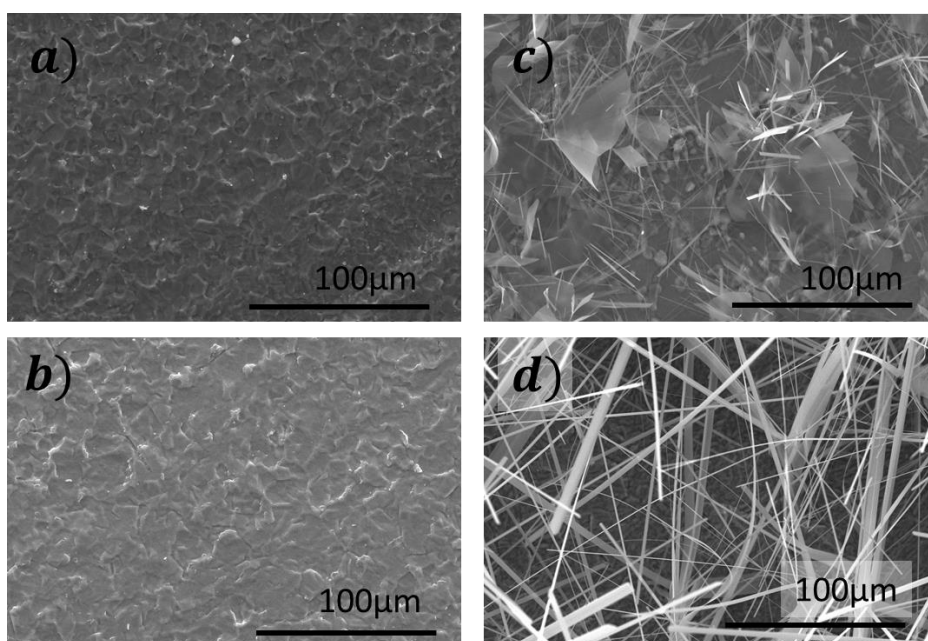


Figura 5.7. Imágenes SEM de las muestras de pirita sulfuradas a diferentes temperaturas (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C y (d) 500°C.

Con las muestras sulfuradas a 300°C se ha utilizado además un microscopio de mayor resolución (*FEG*) cuyas imágenes pueden verse en la Figura 5.8.

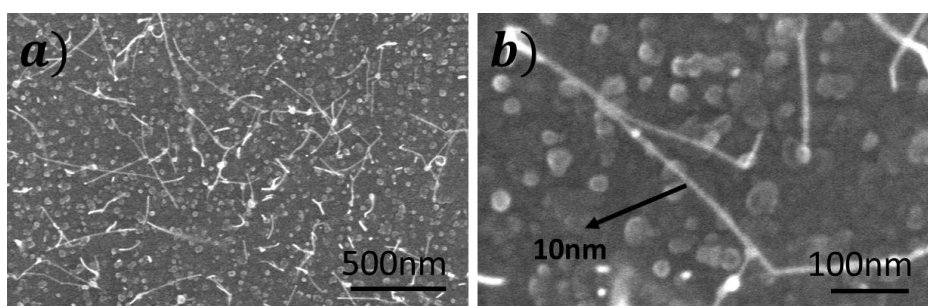


Figura 5.8. Imágenes FEG de la pirita sulfurada a 300°C a diferentes aumentos.

A vista de los resultados se puede decir que a 400 y 500°C los electrodos fabricados están compuestos por dos materiales, $Ti - FeS_2$ y TiS_3 y al final de este capítulo analizaremos su comportamiento como fotoelectrodo para celdas de fotogeneración de hidrógeno.

Con el objetivo de profundizar en la caracterización y comportamiento cinético y fotoelectroquímico de la piritita en lámina delgada dopada con titanio elegiremos la temperatura de 300°C , ya que es la temperatura óptima de crecimiento del material sin que se vea afectado por la aparición de TiS_3 . Por lo tanto, todas las medidas de caracterización óptica, electroquímica y fotoelectroquímica están hechas utilizando muestras sulfuradas a esta temperatura.

5.3. Caracterización electroquímica.

Como se ha visto en la introducción de este capítulo son muchos los autores que han demostrado interés en este material para su uso en dispositivos fotovoltaicos y fotoelectroquímicos. Sin embargo, hasta donde conocemos nosotros, no existen trabajos publicados que estudien las propiedades fotoelectroquímicas de la piritita dopada con titanio.

Al igual que en los otros dos materiales se ha trabajado en una celda electroquímica en configuración de tres electrodos, utilizando un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl . Además se ha utilizado el mismo electrolito, una disolución 0.5M de Na_2SO_3 .

5.3.1. Potencial de estabilización y Fotopotencial.

Antes de realizar ninguna medida se procede a la estabilización del electrodo en la celda. Esta estabilización se corresponde con un doblamiento de las bandas del semiconductor y da un resultado de potencial en reposo $V_{rep} = 0.29\text{V} \pm 0.04\text{V}$ *vs.* Ag/AgCl en valor absoluto, como puede verse en la Figura 5.8. Este proceso de estabilización se repite para todas las muestras que se han medido. Existe un rango de variabilidad entre unas y otras de alrededor de $\pm 0.04\text{V}$ *vs.* Ag/AgCl .

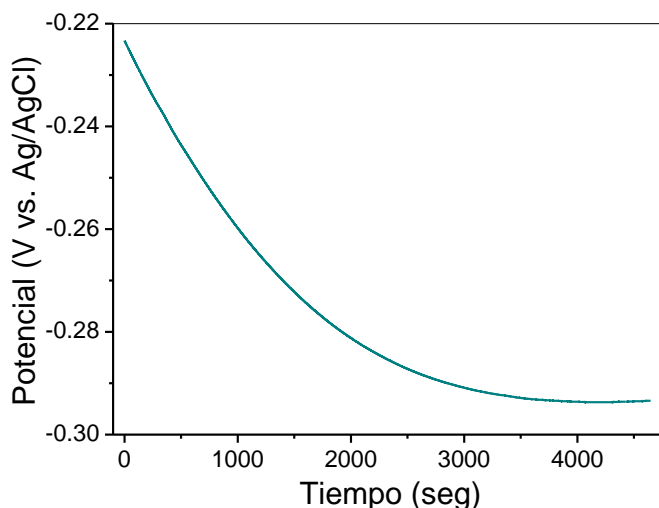


Figura 5.9. Medida del potencial en reposo en oscuridad al poner en contacto el semiconductor y el electrolito de pirita sulfurada a 300°C.

Una vez determinado el potencial en reposo en circuito abierto se ilumina la pirita sulfurada a 300°C dopada con titanio con una lámpara halógena de tungsteno variando la intensidad de la misma para estudiar la fotorespuesta. En la Figura 5.10 pueden verse los transitorios de fotopotencial obtenidos a distintas intensidades luminosas.

Como puede observarse a simple vista existe una dependencia temporal en fotopotencial con la intensidad de iluminación de la lámpara. A intensidades menores de $< 62 \text{ mW/cm}^2$ no se obtiene fotorespuesta del material. Estas medidas indican que el material es capaz de absorber energía del espectro visible, que es una de las características más importantes a la hora de la elección del mismo como electrodo para una celda de conversión de energía solar.

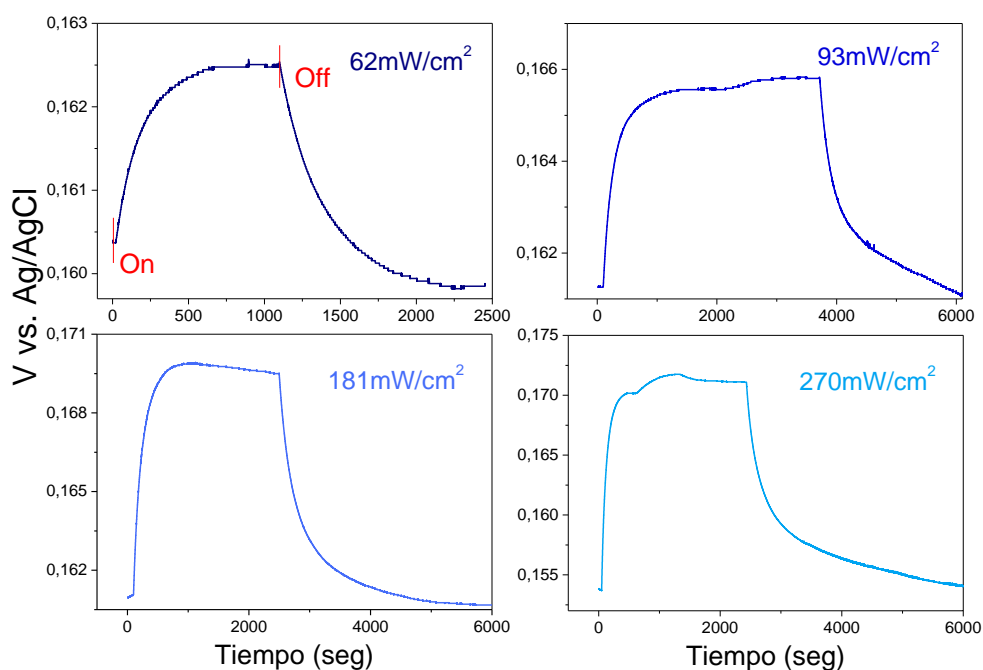


Figura 5.10. Fotopotenciales de la pirita dopada con titanio en circuito abierto a diferentes intensidades de la lámpara.

Los valores del fotopotencial en circuito abierto y sus transitorios son similares a los obtenidos en muestras naturales de pirita^{10,25,27}.

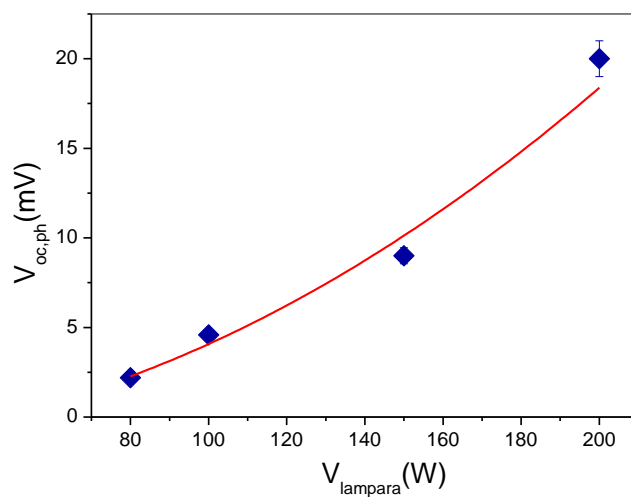


Figura 5.11. Fotopotenciales en circuito abierto de pirita dopada con titanio a diferentes intensidades de la lámpara.

La forma de los transitorios analizados sugiere fenómenos de atrapamiento de portadores en centros de recombinación en volumen algunos de las cuales podrían actuar como trampas de huecos⁵⁰.

5.3.2. Respuesta de Fotocorriente en función del potencial de polarización.

Una vez que se ha demostrado la viabilidad del material para absorber la radiación del espectro visible, se procede a estudiar la respuesta a diferentes potenciales de polarización. Para comenzar el estudio, y como prueba de estabilidad del material se ha realizado una voltametría cíclica que puede verse en la Figura 5.12. Se ha elegido el rango de potenciales en función a los estudios que van a realizarse con posterioridad. Es posible observar que no aparecen picos relativos a reacciones de oxidación o reducción de la pirita, lo cual indica que el material posee estabilidad a los potenciales de trabajo.

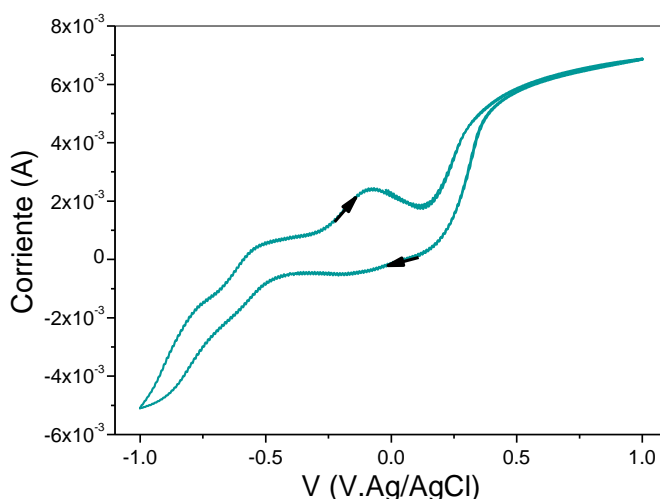


Figura 5.12. Voltametría cíclica de barrido a 0.20V/s en el electrodo de Pirita dopada con titanio sulfurada a 300°C.

Se han realizado dos ciclos y se observa una total reproducibilidad de la respuesta. En el ciclo de “subida” es decir, el que va desde el potencial más negativo

hacia el más positivo se observa una joroba debida a una posible leve oxidación del S^{2-} de la superficie de la pirita, que este probablemente en exceso, con la consecuente formación de S . Esta oxidación ha sido observada anteriormente en otros trabajos donde se han hecho voltametrías de pirita⁵¹. En cambio en la dirección de bajada no observamos ningún pico.

Se han realizado además voltametrías lineares en oscuridad y bajo iluminación (Figura 5.13) a partir de las cuales podemos determinar el potencial de comienzo de fotocorrientes en $V_{onset} = -0.16V$ vs. $Ag/AgCl$, pero aparece un claro cambio de pendiente realmente en I_{ph} a $0.1V$ vs. $Ag/AgCl$ por lo que lo consideraremos a este último como verdadero V_{onset} . A partir de ese potencial observamos un incremento en el valor de la fotocorriente hasta alcanzar un valor máximo ($0.34V$ vs. $Ag/AgCl$) que puede verse en el recuadro de la parte inferior derecha de la figura 5.13 a partir del cual empieza a decaer bruscamente hasta desaparecer. Esto quiere decir que a partir de un potencial aparecen otros procesos que consumen portadores.

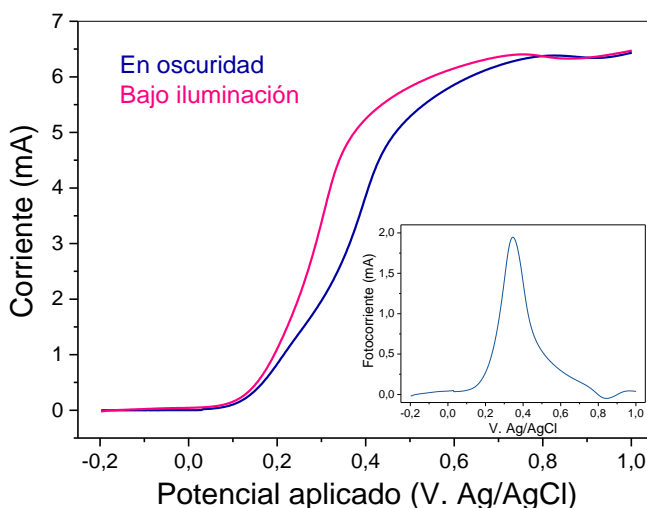


Figura 5.13. Voltametría lineal de barrido a 10mV/s en el electrodo de Pirita dopada con titanio sulfurada a 300°C en oscuridad y bajo iluminación con luz blanca (270W/cm²). En el recuadro a la derecha en la parte de abajo se encuentra la curva de fotocorriente correspondiente.

A la luz de estos resultados se puede extraer que a priori el comportamiento de este material sería apto para fotogenerar hidrógeno a potenciales de polarización entre $0.2V$ vs. $Ag/AgCl$ y $0.5V$ vs. $Ag/AgCl$.

5.4. Determinación de la posición de las bandas de energía de la Pirita.

5.4.1. Cálculo de la Energía de banda prohibida.

Como se ha visto en la introducción de este capítulo las propiedades ópticas de la pirita sintética y natural han sido ampliamente estudiadas a lo largo de los últimos años. La energía de banda prohibida de la pirita parece adecuada para la absorción de luz blanca, si bien es cierto que para aplicaciones tanto fotovoltaicas como fotoelectroquímicas sería deseable que fuese mayor para aumentar la eficiencia y tener la posibilidad de realizar la disociación completa del agua. En ese sentido, se han realizado trabajos dopando la pirita con otros metales como por ejemplo el Zn^{38} , Cu^{43} o Mn^{52} donde se discute la posibilidad de aumentar o disminuir la energía de banda prohibida mediante dopaje.

Con el fin de comprobar si el dopado con titanio tiene algún efecto similar se han medido las propiedades ópticas de muestras de pirita dopada con titanio depositadas sobre sustratos de vidrio. Se ha medido su transmitancia y reflectancia para determinar el coeficiente y el borde de absorción. En la figura 5.14a se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia junto con el coeficiente de absorción. Se determina un coeficiente de absorción máximo de $\alpha = 1.6 \cdot 10^6 cm^{-1}$ a la longitud de onda de $500nm$.

Se ha realizado un ajuste considerando la aproximación de transición directa (figura 5.14b). Existe controversia sobre la posibilidad de obtener la energía de

banda prohibida de la pirita por este método^{10,53} ya que los resultados no ofrecen un borde de absorción muy claro.

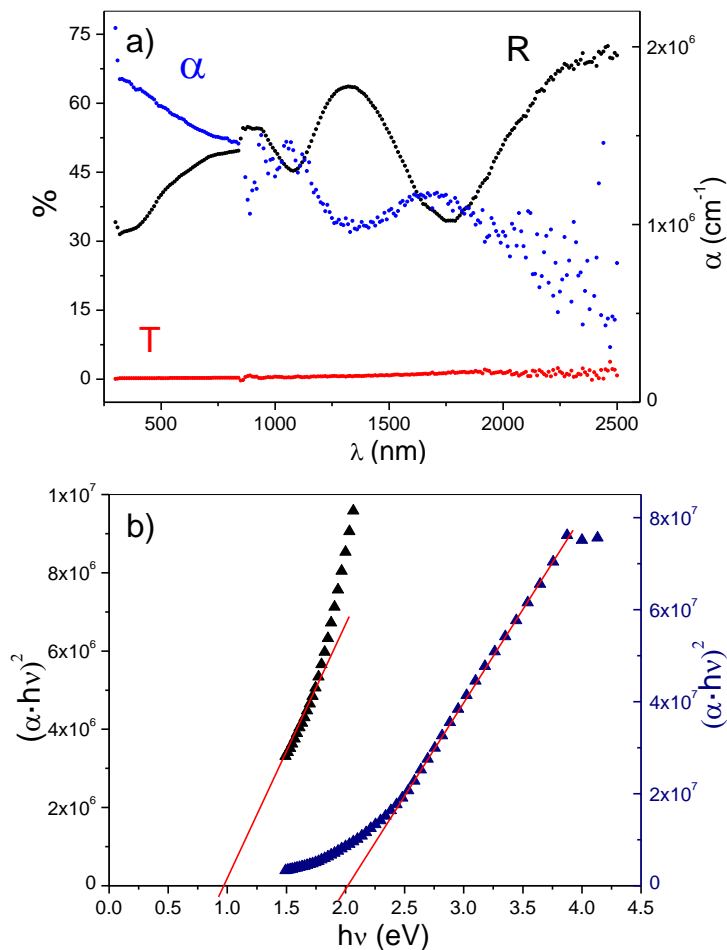


Figura 5.14. a) Espectros de transmitancia y reflectancia obtenidos de la lámina delgada de pirita dopada con titanio. b) Ajuste del borde de absorción para el cálculo de la energía de banda prohibida.

Aun considerando el posible error se ha hecho el ajuste y se observan dos posibles bordes de absorción, uno a 1eV y otro a 2eV . El primer borde de absorción es similar a los valores publicados por otros autores, (la mayoría de ellos datan 0.95eV) de modo que no es posible detectar si el dopaje con titanio ha producido cambio alguno.

De cualquier manera, este valor de $1eV$ será el utilizado en este trabajo para construir los diagramas de los niveles de energía del material objeto de estudio.

Conocido el coeficiente de absorción a las diferentes longitudes de onda es posible hacer una estimación de la longitud de penetración de la luz en el material.

$$L_p \approx 1/\alpha \quad 5.2$$

donde L_p es la anchura de penetración, y α es el coeficiente de absorción. En la figura 5.15 vemos la representación de esta longitud de penetración donde observamos un valor medio $< 10nm$.

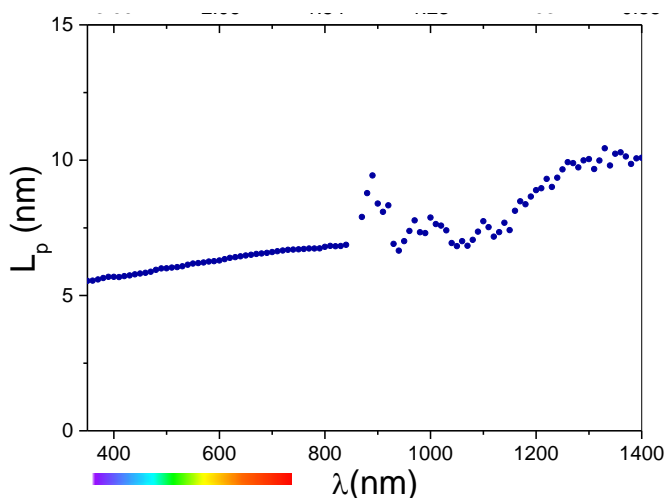


Figura 5.15. Longitud de penetración de la luz en las películas de pirita dopada con titanio en función de la longitud de onda.

Suponiendo que las películas de pirita dopada con titanio tienen un espesor de $\sim 350nm$ los procesos de absorción de luz visible ocurrirán en la superficie del material, en una zona pequeña.

5.4.2. Determinación del potencial de banda plana.

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (*EIS*) se ha utilizado para determinar el potencial de banda plana. En la Figura 5.16 vemos la curva de capacidad *Mott-Schottky* obtenida mediante *EIS* a en función del potencial de polarización para determinadas frecuencias. Como resultado de la extrapolación se ha obtenido un valor del punto de corte con el eje *X* de $V_{bp} = -0.75V$ vs. *Ag/AgCl* o $V_{bp} = -0.55V$ vs. *NHE*.

Con este valor, y con la energía de banda prohibida determinada anteriormente situamos las bandas de conducción y de valencia en el diagrama de los niveles de energía. (Figura 5.17) en *V* respecto del electrodo normal de hidrógeno y en *eV* respecto a la energía en el vacío a diferentes valores de *pH* (*pH* = 0 y al de trabajo; *pH* = 9.5).

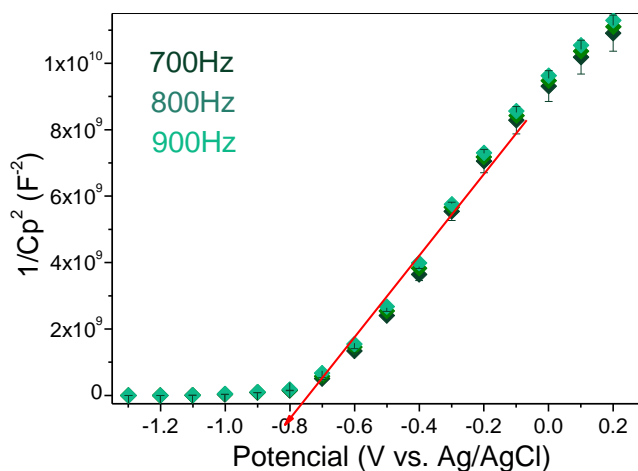


Figura 5.16. Representaciones *Mott-Schottky* del *Ti-FeS₂* a diferentes frecuencias.

El valor del potencial de banda plana obtenido (en voltios) es comparable al valor de la función de trabajo de la piritita publicada por *Altermatt et al.*⁵⁴. A la vista de los diagramas de niveles de energía, se puede decir que la posición de

las bandas de conducción y de valencia es favorable termodinámicamente para la reacción de reducción del agua pero no lo es para la reacción de oxidación, al igual que sucedía con los otros materiales que se han investigado, por ello utilizaremos el mismo electrolito Na_2SO_3 0.5M para proporcionar una especie que pueda oxidarse.

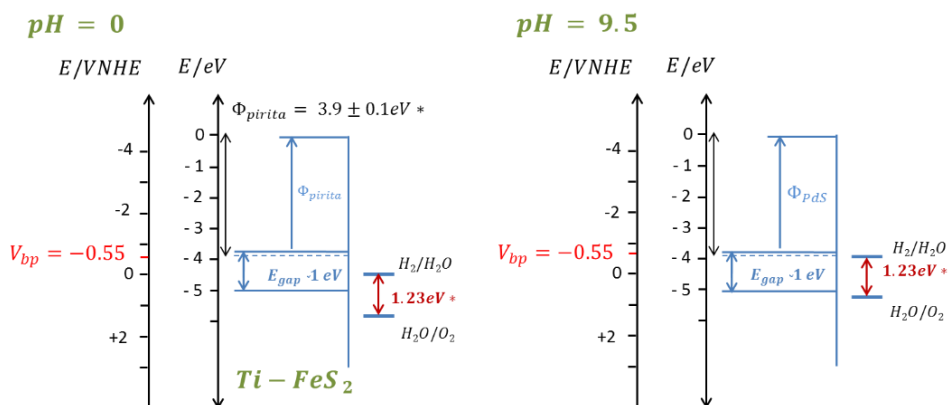


Figura 5.17. Diagrama de posición de las bandas de energía de $Ti-FeS_2$ a $pH=0$ y $pH=9.5$.

La elección del pH de trabajo se basa en los mismos principios que anteriormente. Se ha determinado el valor del potencial de banda plana a un $pH = 4$ y se ha observado que no existen diferencias apreciables. Además, el medio ácido es muchísimo más agresivo con el material y al realizar estas medidas el electrodo se deteriora.

En la figura 5.18 vemos la posición de las bandas de valencia y de conducción de la pirita dopada con en comparación con otros sulfuros y seleniuros (PdS ⁵⁵, CdS ⁵⁶, MoS_2 ^{57, 58})

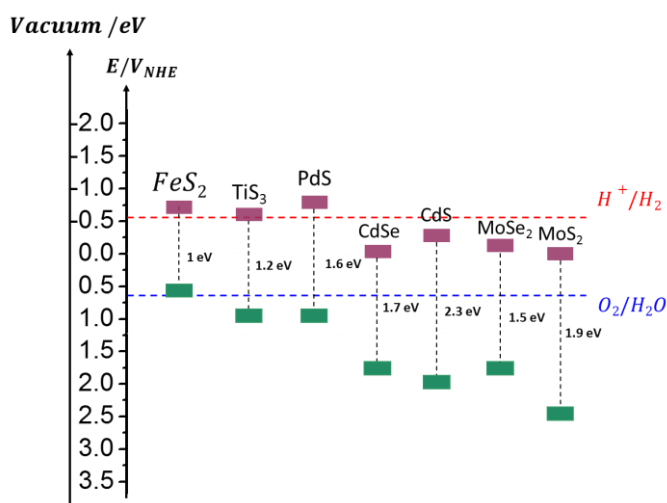


Figura 5.18. Representación de la posición de las bandas de energía de la pirita en comparación con otros semiconductores utilizados en fotogeneración a $\text{pH}=9.5$.

La posición de la pirita resulta favorable para fotogenerar hidrógeno, a priori. Con estos resultados pasamos a realizar experimentos para probar la viabilidad de este material en la fotogeneración de hidrógeno.

5.5. Fotogeneración de hidrógeno con electrodo de Pirita dopada con Titanio.

Para la cuantificación de los flujos de H_2 fotogenerados se ha utilizado el mismo sistema de medida celda-espectrómetro de masas. Se ha comenzado a potenciales de polarización de 0V vs. Ag/AgCl iluminando la muestra hasta observar una variación en la línea de hidrógeno. En este caso, hasta alcanzar 0.3V vs. Ag/AgCl no se han detectado burbujas en el contraelectrodo relativas a la formación de hidrógeno.

En la figura 5.19 vemos los flujos de hidrógeno fotogenerados. Estos resultados son acordes a la caracterización fotoelectroquímica ya que la mayor fotoactividad del material se ha encontrado entre los potenciales de 0.2 y 0.5V vs. Ag/AgCl .

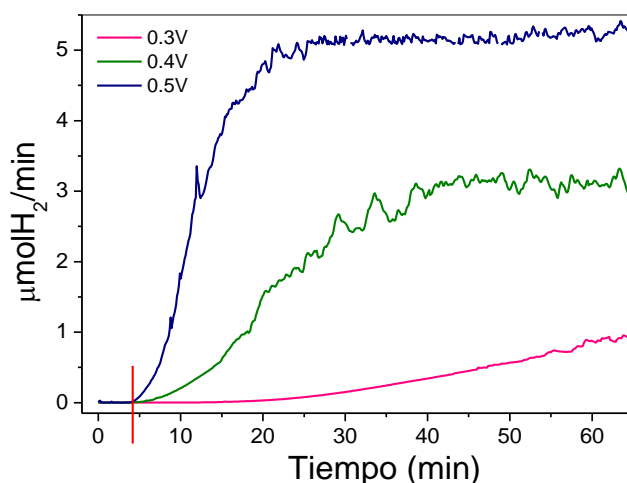


Figura 5.19. Flujos de hidrógeno generado medidas por espectrometría de masas utilizando como electrodo pirita dopada con titanio sulfurada a 300°C a diferentes potenciales de polarización.

En este caso observamos un flujo mayor que utilizando *PdS* a los mismos potenciales de polarización. Basándonos en las mismas asunciones y ecuaciones que en los otros materiales, se han calculado los valores de la eficiencia mostrados en la tabla 5.3 junto con los flujos hidrógeno y el total recogido durante el tiempo de medida (60min).

V_b vs. Ag/AgCl	Flujo $\mu\text{molH}_2/\text{min}$	H2 in 60min (μmolH_2)	Eficiencia Fotoconversión η (%)
0.3	0.91 ± 0.05	41.23 ± 0.2	0.24 ± 0.2
0.4	3.16 ± 0.05	172.80 ± 0.2	2.48 ± 0.2
0.5	5.28 ± 0.05	326.22 ± 0.2	5.05 ± 0.2

Tabla 5.3. Flujo de hidrógeno fotogenerado en continuo, cantidad total generada durante el tiempo de medida y eficiencia en la fotoconversión.

Como podemos observar en la Tabla 5.3 los flujos de fotogeneración y la eficiencia en fotoconversión, son del mismo orden de magnitud que los obtenidos con los otros materiales estudiados en esta tesis. Además, se observa que el valor de la eficiencia de conversión de energía aumenta de manera muy notable al aumentar los potenciales de polarización. Se hicieron pruebas a potenciales >

0.5V vs. Ag/AgCl y la eficiencia comenzaba a disminuir, además la muestra se degradaba más rápidamente, por ello no se profundizó en esa dirección.

5.5.1. Estabilidad de los electrodos frente al tiempo de medida.

Se ha observado en las curvas de fotogeneración una estabilidad muy alta en los valores de densidad de corriente, y por ello se han repetido las medidas con el objetivo de estudiar un poco más a fondo la durabilidad de estos electrodos.

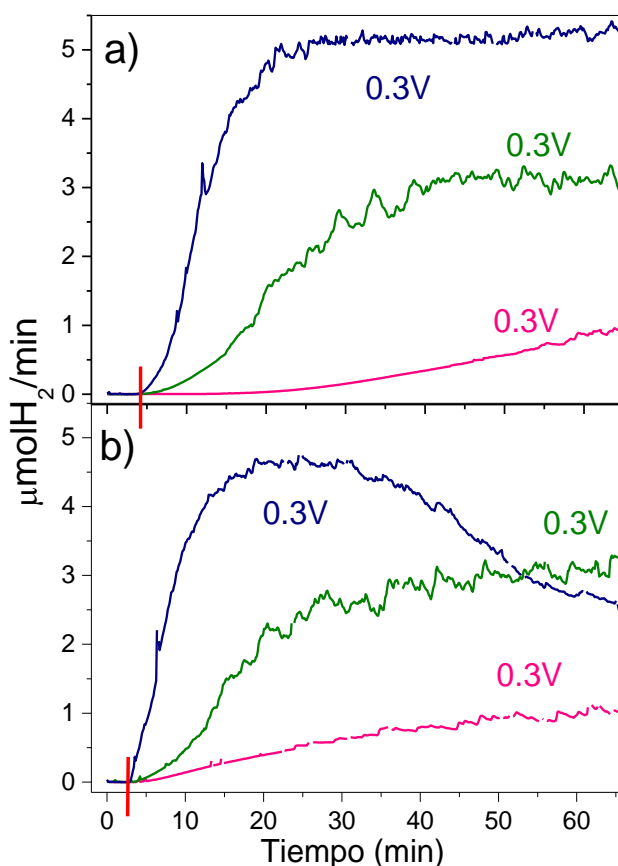


Figura 5.20. Flujo de hidrógeno fotogenerado medido por espectrometría de masas utilizando pirita dopada con titanio sulfurada a 300 °C a diferentes potenciales de polarización (a) y repetición de las mismas para estudio de reproducibilidad (b).

En la figura 5.20 se ven las curvas de H_2 fotogenerado medidas con el espectrómetro de masas, siendo (a) la primera medida y (b) la segunda. Las

densidades de corriente durante el experimento de una hora (a) y su repetición (b) pueden verse en la figura 5.21 a los tres potenciales de polarización.

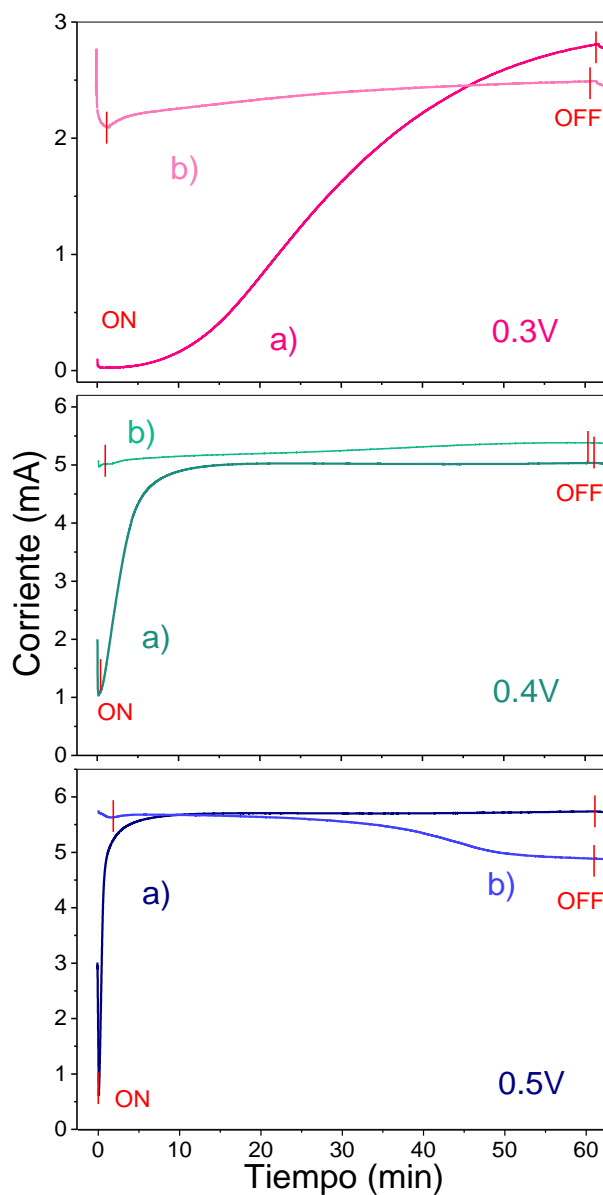


Figura 5.21. a) Densidades de corriente durante el proceso de fotogeneración de hidrógeno a los diferentes potenciales. b) Resultado de la repetición del proceso para estudiar la reproducibilidad de la reacción.

Hasta valores de potencial de $0.4V$ vs. $Ag/AgCl$ se observa una alta estabilidad ya que las medidas son totalmente reproducibles. A partir de potenciales de $0.5V$ vs. $Ag/AgCl$ vemos que tanto la densidad de corriente como la curva de generación de hidrógeno sufre una caída que puede ser debida a la degradación del material. Además, se observa que el material se activa con el potencial, alcanzando densidades de corrientes del orden de $3 - 6 mA$ de forma que una vez finalizada la medida, aunque el material se deja reposar antes de comenzar la siguiente vemos que la densidad de corriente parte de valores cercanos a los que tenía la muestra al finalizar la medida anterior. Además al dejar de iluminar la muestra la densidad de corriente disminuye pero no regresa al valor de inicio sino que permanece en valores altos.

Después de utilizar las muestras de $Ti - FeS_2$ para la fotogeneración de hidrógeno, se han hecho medidas de SEM, EDX y difracción de rayos X para determinar la estabilidad de los electrodos.

Mediante EDX observamos que el ratio pasa de 2.4 ± 0.1 hasta 1.9 ± 0.1 . Esta diferencia puede estar ligada a una degradación del material por pérdida de la estequiometría, debido a una disminución del azufre superficial procedente del proceso de sulfuración, o por ambos.

Sin embargo, los difractogramas de rayos X antes y después del proceso, (figura 5.22) muestran la misma estructura, ya que como es sabido la pirita puede mantener su estructura cubica en grandes rangos de estequiometría^{46,47}. Esto demuestra que el material presenta una alta estabilidad en disolución acuosa rente al tiempo de medida.

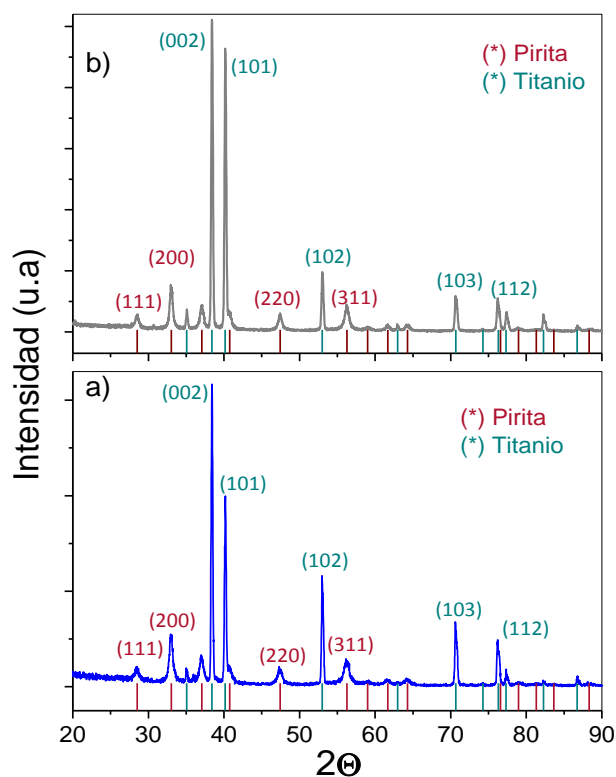


Figura 5.22. Difractogramas de rayos X de la muestra de la pirita dopada con titanio antes (a) y después (b) de la medida de fotogeneración a 0.4V vs. Ag/AgCl. Los picos (*) pertenecen a la pirita y los (*) al titanio del sustrato.

5.6. Comportamiento cinético de la pirita.

Al igual que con los otros materiales, se han hecho medidas de Espectroscopia de impedancia electroquímica con el objetivo de entender un poco los procesos cinéticos implicados en la fotogeneración de hidrógeno utilizando este material como electrodo.

En primer lugar se ha hecho un barrido a diferentes potenciales en oscuridad para observar la dependencia de estos procesos y su relación con el potencial de polarización. El diagrama de Bode (Figura 5.23) representa el ángulo de fase frente a la frecuencia y en él pueden verse las distintas contribuciones.

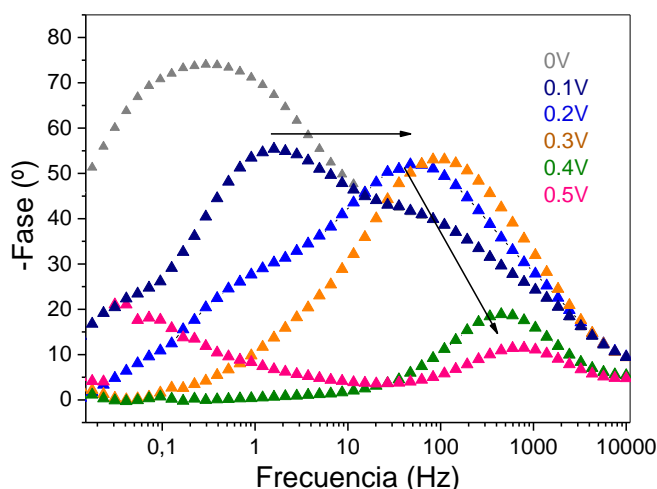


Figura 5.23. Representación Bode de los resultados de EIS con la muestra de Pirita dopada con titanio a diferentes potenciales de polarización en oscuridad.

Observando este diagrama encontramos dos procesos. A un potencial de polarización de $0V$ vs. $Ag/AgCl$ primero de ellos se encuentra situado en torno a frecuencias de $\sim 0.3Hz$ y el segundo a $\sim 100Hz$. Como en los casos anteriores, suponemos la transferencia de carga en la región de carga espacial como proceso limitante. A medida que se va aumentando el potencial de polarización, vemos como el más lento de los procesos comienza a moverse hacia frecuencias mayores. Además, también disminuye el ángulo de fase, lo cual nos dice que tenemos procesos menos resistivos y capacitivos. Todo esto nos indica que la cinética de la reacción es más rápida.

Un análisis detallado de estas curvas hace más distinguibles los 2 picos con forma gaussiana relacionados con los procesos cuya frecuencia aumenta considerablemente a partir de $0.3V$ vs. $Ag/AgCl$, lo que significa que ambos procesos se hacen mucho más rápidos. La intensidad del pico de baja frecuencia disminuye hasta casi desaparecer mientras que el pico de más alta frecuencia aumenta en intensidad con el potencial de polarización hasta $0.3V$ vs. $Ag/AgCl$ y luego disminuye, lo que implica cambios en la impedancia capacitiva asociados a la

transferencia de carga. En la Figura 5.24 se puede observar el diagrama de Nyquist con diferentes ampliaciones.

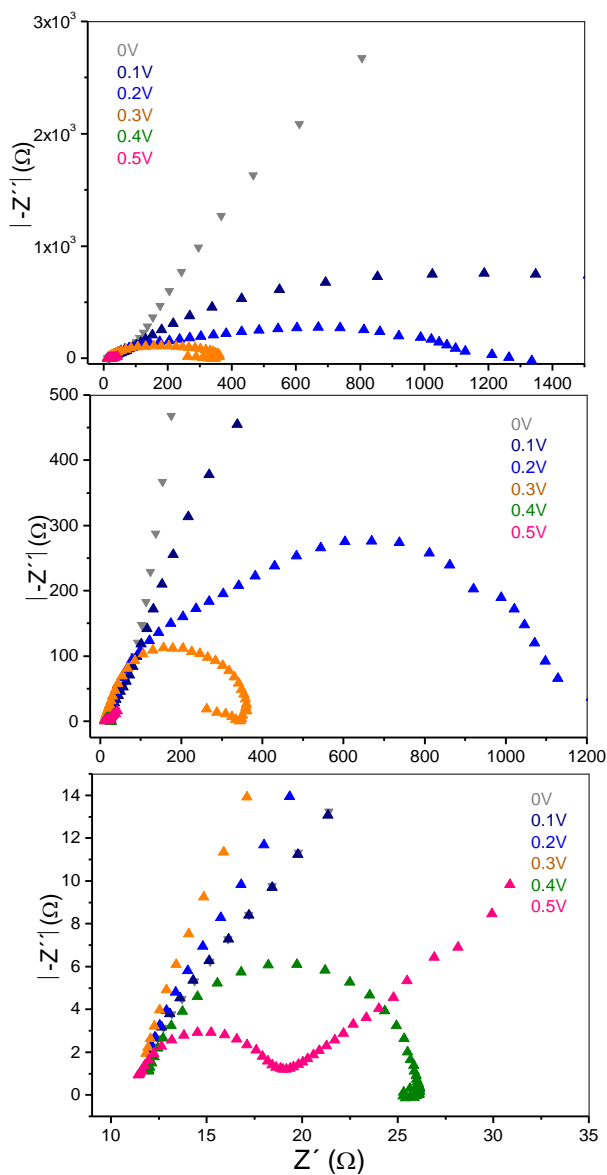


Figura 5.24. Representación Nyquist de los resultados de EIS de pirita dopada con titanio a diferentes potenciales de polarización en oscuridad.

A bajos potenciales aparece un semicírculo achatado (formado por dos procesos solapados, probablemente) que se va empequeñeciendo a medida que

aumentamos el potencial de polarización debido a que la resistencia va disminuyendo. Al igual que observábamos en el diagrama de Bode, a partir de $0.3V_{vs. Ag/AgCl}$ solo es posible observar un proceso. En la figura 5.25 se representan diagramas de Nyquist a los potenciales de polarización a los que se ha obtenido hidrógeno en condiciones de oscuridad y bajo iluminación.

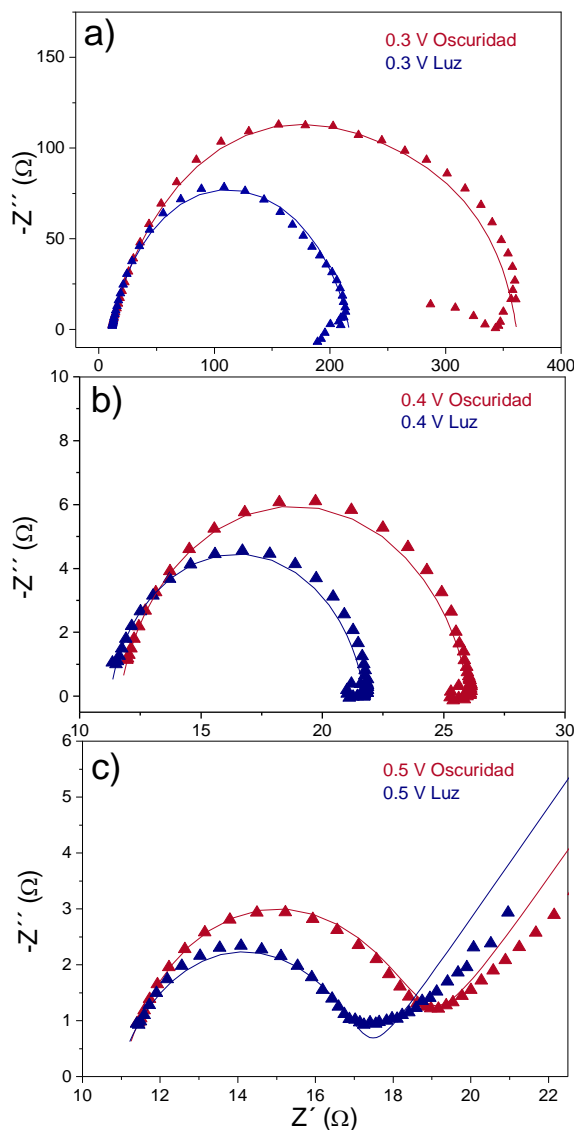


Figura 5.25. Representaciones de Nyquist de la muestra de pirita sulfurada a 300°C en condiciones de oscuridad y bajo iluminación a diferentes potenciales de polarización.

Para simular el proceso y determinar la influencia de iluminación de las muestras, se han medido las respuestas en oscuridad y bajo iluminación con luz blanca ($270\text{mW}/\text{cm}^2$) a los potenciales a los cuales se ha medido la evolución de hidrógeno. En todos ellos se produce una disminución en el semicírculo lo que indica una mejora en la velocidad de la reacción asociada a una menor resistencia a la transferencia de carga.

El circuito utilizado para hacer la simulación ha sido al igual que en los casos de TiS_3 y PdS el siguiente, para polarización de 0.3V vs. Ag/AgCl :

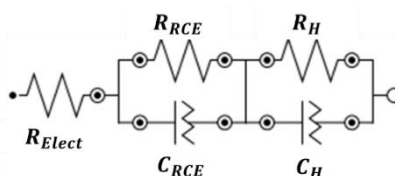


Figura 5.26. Circuito equivalente utilizado para la simulación de los procesos de transferencia de carga $\text{FeS}_2/\text{electrolito}$.

donde R_{RCE} y R_H son las resistencias de la región de carga espacial y de la capa de Helmothz, C_{RCE} y C_H las capacidades de respectivas. R_{Elect} representa el valor de la resistencia que ofrece el electrolito, que permanece constante ($R_{Elect} \approx 12 \pm 1\Omega$). Sin embargo para potenciales $> 0.3\text{V vs. Ag/AgCl}$ se ha utilizado el siguiente circuito equivalente:

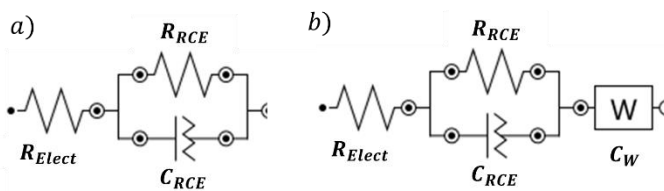


Figura 5.27. Circuito equivalente utilizado para la simulación de los procesos de transferencia de carga $\text{FeS}_2/\text{electrolito}$ para potenciales mayores de a) 0.4V vs. Ag/AgCl y b) 0.5V vs. Ag/AgCl .

donde solo tendremos en cuenta los elementos relativos a la región de carga espacial del semiconductor debido a que es la reacción limitante del proceso de transferencia de carga. Como puede verse en la figura 5.25c a $0.5V$ vs. $Ag/AgCl$ aparece una zona lineal a bajas frecuencias que se asocia a una impedancia *Warburg*. Este tipo de impedancias está provocado por procesos de difusión, debido probablemente a la alta velocidad de la reacción de transferencia de carga a ese potencial de polarización. Por tanto la figura 5.25c es típica de procesos controlados por ambos efectos, cinéticos de la transferencia de carga y de difusión.

En la tabla 3.3 se presentan los valores obtenidos de estas simulaciones. A todos los potenciales vemos como el valor de la resistencia de la zona de carga espacial disminuye al iluminar la muestra de forma significativa. En el caso de $0.3V$ vs. $Ag/AgCl$ se pasa de unas resistencias de 280 a 185Ω en la región de carga espacial y de 70 a 20Ω en la doble capa de *Helmholtz*. En los otros dos potenciales de polarización al solapar los procesos solo vemos la variación en la región de carga espacial (ya que lo tomamos proceso limitante, aunque estos valores tendrán contribuciones de los dos procesos, tomaremos la de la doble capa de *Helmholtz* como despreciable). En ambos casos se observa una reducción significativa de la resistencia en comparación con los valores que se presentan a $0.3V$ vs. $Ag/AgCl$ (unas 20 veces menos) en la oscuridad, que a su vez se reduce con la iluminación en torno a un 25% a $0.4V$ vs. $Ag/AgCl$ y un 15% a $0.5V$ vs. $Ag/AgCl$.

Vvs. $Ag/AgCl$	Condiciones	$R_{RCE}(\Omega)$	$C_{RCE}(\mu F)$	$R_H(\Omega)$	$C_H(\mu F)$
0.3	Oscuridad	280.0	37.40	70.0	259.52
	Luz	185.0	30.65	20.0	183.28
0.4	Oscuridad	14.4	36.72	--	--
	Luz	10.5	40.01	--	--
0.5	Oscuridad	7.5	39.75	--	--
	Luz	6.3	42.54	--	--

Tabla 5.4. Datos resultantes de EIS a una muestra de $Ti-FeS_2$ sulfurada a $300^\circ C$ bajo condiciones de polarización en luz y en oscuridad.

Estos resultados confirman la mejora de la cinética de la reacción al aumentar el potencial de polarización e iluminar la muestra.

5.7. Comportamiento como fotogeneradores de hidrógeno de los electrodos formados por Pirita dopada con Ti y TiS_3 .

Una vez han sido analizadas las propiedades de la pirita dopada con titanio se ha procedido a estudiar cómo se comporta este material en presencia de otras especies, en el caso que nos ocupa, el TiS_3 resultado del crecimiento de esta a mayores temperaturas.

5.7.1. Pirita sulfurada a 400°C y 500°C

Como hemos visto en la caracterización estructural y morfológica a esta temperatura además de pirita aparece TiS_3 . El objetivo al estudiar estos materiales era doble, observar el comportamiento de la pirita combinada con TiS_3 y tratar de obtener hilos de sulfuro de titanio dopados con hierro. Con respecto al dopaje de los hilos se han hecho medidas de *EDX* de los mismos aislados y no se ha observado la presencia de *Fe*, luego no ha sido satisfactorio. Por otra parte, se ha investigado el comportamiento de esta mezcla $TiS_3 - FeS_2$ como fotogenerador de hidrógeno.

En la figura 5.28 observamos el potencial de estabilización de la muestra, el cual es similar al de la pirita sola, en ese caso $V_{rep} = 0.291V \pm 0.001 V$ vs. *Ag/AgCl* y en este caso $V_{rep} = 0.251V \pm 0.001 V$ vs. *Ag/AgCl*.

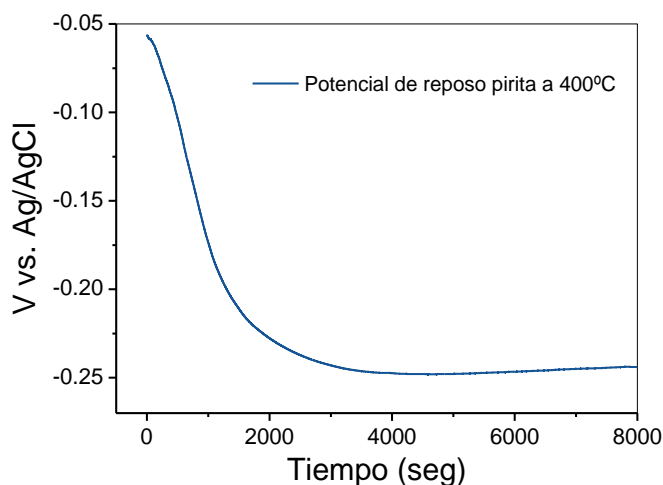


Figura 5.28. Medida en reposo de la variación del potencial en oscuridad al poner en contacto el semiconductor y el electrolito de la pirita sulfurada a 400°C.

En la figura 5.29 vemos el flujo de hidrógeno fotogenerado y la densidad de corriente durante la medida. Para una polarización de 0.3V vs. $Ag/AgCl$. El flujo de hidrógeno es ligeramente superior al producido por la pirita sulfurada a 300°C. La densidad de corriente está en torno a unos 3mA y la fotocorriente inicial en 0.6mA, lo cual también es comparable.

Se observa, al igual que en el caso de la pirita sulfurada a 300°C, una activación de la muestra al aplicarle un potencial de polarización ya que en la segunda medida la densidad de corriente se mantiene estable y de hecho aumenta ligeramente con el paso del tiempo (figura 5.29, línea azul clarito).

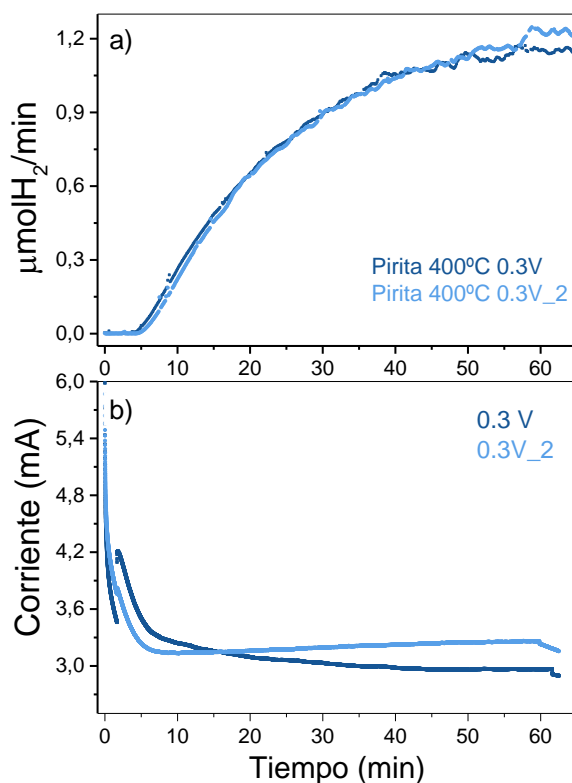


Figura 5.29. (a) Curva de evolución de hidrógeno. (b) Intensidad de corriente durante el proceso utilizando como la pirita sulfurada a 400°C.

En la Tabla 5.5 se presentan los resultados obtenidos con este electrodo y comparados con aquellos obtenidos al mismo potencial de polarización utilizando pirita sulfurada a 300°C y electrodos de TiS_3 .

Con respecto a la pirita sulfurada a 500°C, en la Figura 5.30 vemos el proceso de estabilización hasta alcanzar el potencial de reposo que alcanza $V_{rep} = 0.311V \pm 0.001 V \text{ vs. } Ag/AgCl$. En este caso, y aunque la diferencia no es muy significativa, si observamos más similitud al potencial de reposo de los electrodos de TiS_3 (0.275 ± 0.002), lo que coincide con una mayor proporción de TiS_3 a esta temperatura de sulfuración.

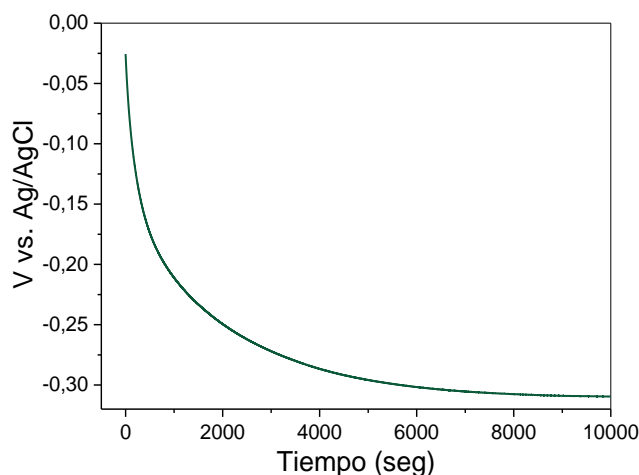


Figura 5.30. Medida en reposo de la variación del potencial en oscuridad al poner en contacto el semiconductor y el electrolito de la pirita sulfurada a 500°C.

Si nos fijamos en la figura 5.31, vemos las intensidades de corriente producidas durante el proceso de fotogeneración y las curvas de hidrógeno fotogenerado durante ese tiempo. En este caso las intensidades de corriente son del orden a las obtenidas con los electrodos formados solo por pirita ($\sim 2.5mA$) y las fotocorrientes iniciales son $\sim 0.5mA$, bajando después a valores de $\sim 0.2mA$.

Por otra parte, presentan menor estabilidad ya que en la segunda medida la intensidad de corriente y la curva de fotogeneración caen a la mitad, lo cual muestra un comienzo de degradación, o despegue de los hilos del sustrato (como en el caso de los electrodos formados por TiS_3). Este comportamiento nos indica que la presencia de TiS_3 mejora ligeramente la fotogeneración de estos electrodos pero nunca alcanzando los valores obtenidos por los electrodos formados únicamente por TiS_3 , por lo que utilizar estos materiales juntos perjudica el rendimiento de los mismos ya que ni obtenemos las eficiencias alcanzadas solo por TiS_3 ni la estabilidad que presentan los electrodos de pirita.

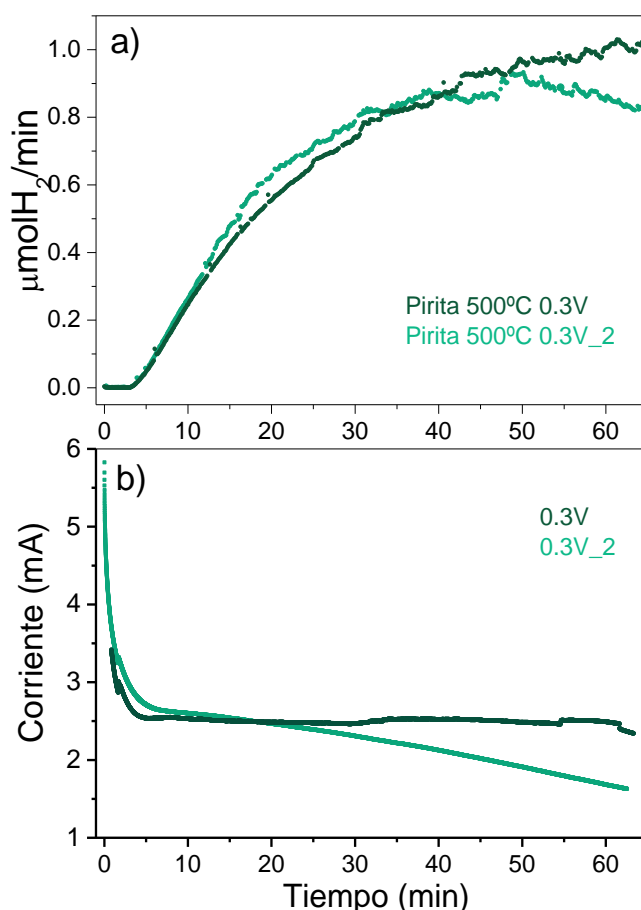


Figura 5.31. (a) Curva de evolución de hidrógeno. (b) Intensidad de corriente durante la misma utilizando como electrodo la pirita sulfurada a 500°C.

En la tabla 5.5 se presentan los resultados de fotogeneración obtenidos con pirita sulfurada a diferentes temperaturas comparados con los obtenidos por TiS_3 .

A la vista de los resultados podría decirse que a 0.3V *vs* Ag. AgCl (sin tener en cuenta el TiS_3) se obtiene la mayor eficiencia de conversión e intensidades de corriente (suma de la corriente en oscuridad y la fotocorriente) con las piritas sulfuradas a 400°C.

Electrodo	Densidad de corriente (mA)	V _{OC} P (V)	H ₂ in 20 min (μmolH ₂)	Eficiencia Fotoconversión η(%)
FeS₂ 300°C	~2.6 mA	0.291±0.002	14.0±0.2	0.24±0.02
FeS₂ 400°C	~3.1 mA	0.251±0.002	26.7±0.2	0.78±0.02
FeS₂ 500°C	~2.5 mA	0.311±0.002	22.8±0.2	0.69±0.02
TiS₃ 500°C	~4.5 mA	0.275±0.002	63.5±0.2	2.88±0.02

Tabla 5.5. Resultados de fotogeneración de Ti-FeS₂ sulfurada a 300, 400 y 500°C y de TiS₃ al mismo potencial de polarización (0.3V vs. Ag/AgCl).

A mayores temperaturas, a las cuales aparece más TiS₃, se observa una bajada en el rendimiento de la reacción. Esto indica que a estas temperaturas, la presencia de TiS₃ y FeS₂ compiten y no responden bien juntos. A ninguna de las temperaturas se ha podido superar la eficiencia de conversión obtenida con TiS₃.

5.7.2. Estabilidad de los electrodos crecidos a 400 y 500°C frente a la fotogeneración de hidrógeno.

Una vez realizadas las medidas de fotogeneración utilizando pirritas crecidas a temperaturas de sulfuración > 400°C, se han realizado medidas de difracción de rayos X para conocer la estabilidad de estos electrodos. En la Figura 5.32 se muestran los difractogramas de la muestra sulfurada a 400°C y 500°C antes y después de ser utilizadas para la reacción de fotogeneración. En el caso de la muestra sulfurada a 400°C podemos ver que se mantienen todos los picos de TiS₃ y FeS₂ y que no aparecen nuevos, salvo uno que emerge con gran intensidad en el ángulo (2θ)~14 (marcado con un asterisco*) el cual se ha visto que pertenece a restos de electrolito que no han sido bien eliminados al retirar la muestra (Na₂SO₃). Esto nos indica que no existe fotodescomposición, oxidación, o cualquier otro proceso de descomposición de la muestra. Por otra parte se observa un decrecimiento en la intensidad de los picos sobre todo en las fases relativas al TiS₃. Podemos concluir que el material es químicamente estable como en ocasiones

anteriores, si bien es cierto que la parte correspondiente al TiS_3 se desprende del sustrato con facilidad.

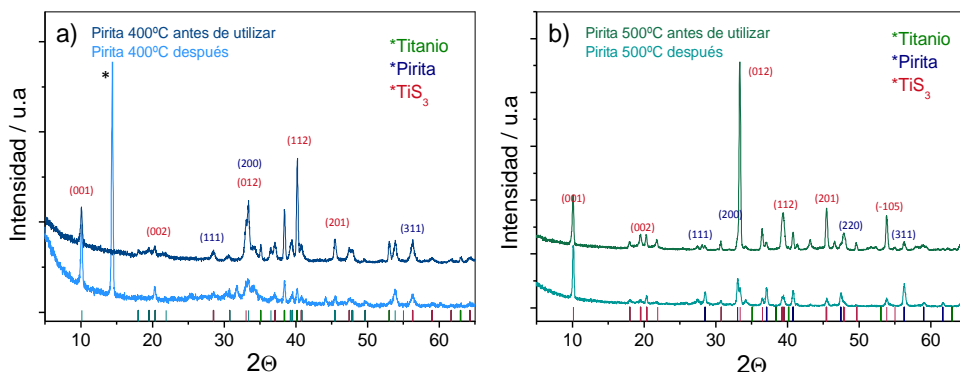


Figura 5.32. RX de las muestras sulfuradas a 400 (a) y 500°C (b) después de realizar las medidas de fotogeneración durante dos ciclos de una hora.

En el caso de la muestra sulfurada a 500°C observamos que tampoco hay formación de nuevas especies relacionadas con una descomposición del material. En esta muestra se formó mayoritariamente TiS_3 , y por tanto se produce una degradación mayor ya que había menos pirita de base, y es posible que se desprende mas fácilmente por formarse juntos la pirita y el TiS_3 .

Conclusiones

- Se han sintetizado películas delgadas de pirita dopada con titanio fotoactivas utilizando a distintas temperaturas que muestran fotopotenciales de decenas de mV .
- Se ha confirmado el dopaje de la pirita sintetizada sobre vidrio mediante medidas de coeficiente Seebeck (conductividad de tipo n) y sobre titanio a partir de medidas en circuito abierto de fotovoltaje ($V_{oc} = 20mV$ vs. $Ag/AgCl$) y fotocorrientes para una intensidad de iluminación de $270mW/cm^2$ en medio acuoso Na_2SO_3 $0.5M$.
- Mediante medidas de absorción óptica se ha determinado la energía de banda prohibida de $Ti - FeS_2$ resultando muy similar a la de la pirita natural sin dopar ($E_{gap} \cong 1eV$) y se ha observado una segunda transición directa a $2eV$.
- Se ha concluido a partir de voltametrías cíclicas y lineares que se trata de un material muy estable al paso de corriente y con respuesta adecuada a la luz para estudiar sus propiedades como fotoelectrodo en una celda PEC .
- Se ha determinado el potencial de banda plana mediante a partir de las curvas Mott-Schottky de la pirita dopada con titanio resultando un valor de $V_{bp} = -0.75V$ vs. $Ag/AgCl$ o $V_{bp} = -0.55V$ vs. NHE .
- Se han posicionado los niveles de energía de la pirita dopada con titanio por primera vez resultando termodinámicamente favorables para la reducción del agua a H_2 .
- Del estudio de temperaturas se concluye que a $T^a > 400^\circ C$ aparece $FeS_2 + TiS_3$ y que la presencia de ambas especies reduce la cantidad de hidrógeno generado disminuyendo la eficiencia de conversión comparándola con electrodos formados únicamente por TiS_3 .

- Se ha concluido que el proceso de fotogeneración de hidrógeno está limitado por la transferencia de carga a través de la interfase. Se han estimado constantes de velocidad de la reacción de transferencia de carga y de la posible recombinación de portadores, siendo estas últimas muy bajas, a los potenciales a los que se ha obtenido fotogeneración de hidrogeno.
- Se ha obtenido hidrógeno por fotoelectrólisis de agua por primera vez utilizando $Ti - FeS_2$ como fotoelectrodo. Se han cuantificado flujos y calculado las eficiencias de conversión siendo del orden de 5.05% para potenciales de polarización de $0.5V vs. Ag/AgCl$.
- Se ha demostrado la viabilidad de $Ti - FeS_2$ para fotogenerar hidrógeno en celdas fotoelectroquímicas siendo las condiciones favorables para la reacción medio acuoso de pH básico, $0.5V vs. Ag/AgCl$ y temperatura de sulfuración de la muestra de $300^\circ C$.

Bibliografía

- (1) William M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*; 95th ed.; Taylor & Francis Group, 2012.
- (2) Bi, Y.; Yuan, Y.; Exstrom, C. L.; Darveau, S. A.; Huang, J. Air Stable, Photosensitive, Phase Pure Iron Pyrite Nanocrystal Thin Films for Photovoltaic Application. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4953–4957.
- (3) Wadia, C.; Alivisatos, A. P.; Kammen, D. M. Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 2072–2077.
- (4) Bullett, D. W. Electronic Structure of 3d Pyrite- and Marcasite-Type Sulphides. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1982**, *15*, 6163.
- (5) Fiechter, S.; Birkholz, M.; Hartmann, A.; Dulski, P.; Giersig, M.; Tributsch, H.; Tilley, R. J. d. The Microstructure and Stoichiometry of Pyrite FeS_{2-x} . *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1829–1838.
- (6) Zhao, G. L.; Callaway, J.; Hayashibara, M. Electronic Structures of Iron and Cobalt Pyrites. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 15781–15786.
- (7) Marinace, J. C. Some Electrical Properties of Natural Crystals of Iron Pyrite. *Phys. Rev.* **1954**, *96*, 593–593.
- (8) Ennaoui, A.; Tributsch, H. Iron Sulphide Solar Cells. *Sol. Cells* **1984**, *13*, 197–200.
- (9) Ennaoui, A.; Fiechter, S.; Goslowky, H.; Tributsch, H. Photoactive Synthetic Polycrystalline Pyrite (FeS_2). *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1579–1582.
- (10) Ferrer, I. J.; Sánchez, C. Photoelectrochemical Response and Optical Absorption of Pyrite (FeS_2) Natural Single Crystals. *Solid State Commun.* **1992**, *81*, 371–374.
- (11) B.J. Wuensch. *Sulfide Mineralogy*; P.H. Ribbe.; Bookcrafters. University of California Libraries, 1976; Vol. 1.
- (12) M. B. Clark. *Lithium-Iron Disulfide Cells*; Academic Press: New York, 1982.

- (13) Ling Liu; Zhongzhi Yuan; Caixia Qiu; Jincheng Liu. A Novel FeS₂/CNT Micro-Spherical Cathode Material with Enhanced Electrochemical Characteristics for Lithium-Ion Batteries. *Solid State Ion.* **2013**, 241, 25–29.
- (14) Antonucci, V.; Arico', A. S.; Giordano, N.; Antonucci, P. L.; Russo, U.; Cocke, D. L.; Crea, F. Photoactive Screen-Printed Pyrite Anodes for Electrochemical Photovoltaic Cells. *Sol. Cells* **1991**, 31, 119–141.
- (15) Wang, M.; Xing, C.; Cao, K.; Zhang, L.; Liu, J.; Meng, L. Template-Directed Synthesis of Pyrite (FeS₂) Nanorod Arrays with an Enhanced Photoresponse. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 9496–9505.
- (16) Ennaoui, A.; Tributsch, H. Energetic Characterization of the Photoactive FeS₂ (pyrite) Interface. *Sol. Energy Mater.* **1986**, 14, 461–474.
- (17) Ennaoui, A.; Fiechter, S.; Pettenkofer, C.; Alonso-Vante, N.; B ker, K.; Bronold, M.; H pfner, C.; Tributsch, H. Iron Disulfide for Solar Energy Conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1993**, 29, 289–370.
- (18) Jaegermann, W.; Tributsch, H. Photoelectrochemical Reactions of FeS₂ (pyrite) with H₂O and Reducing Agents. *J. Appl. Electrochem.* **1983**, 13, 743–750.
- (19) Lin, Y.-Y.; Wang, D.-Y.; Yen, H.-C.; Chen, H.-L.; Chen, C.-C.; Chen, C.-M.; Tang, C.-Y.; Chen, C.-W. Extended Red Light Harvesting in a poly(3-Hexylthiophene)/iron Disulfide Nanocrystal Hybrid Solar Cell. *Nanotechnology* **2009**, 20, 405207.
- (20) Puthussery, J.; Seefeld, S.; Berry, N.; Gibbs, M.; Law, M. Colloidal Iron Pyrite (FeS₂) Nanocrystal Inks for Thin-Film Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 133, 716–719.
- (21) Berry, N.; Cheng, M.; Perkins, C. L.; Limpinsel, M.; Hemminger, J. C.; Law, M. Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition of Iron Pyrite Thin Films. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 1124–1135.
- (22) Huang, Q.-H.; Ling, T.; Qiao, S.-Z.; Du, X.-W. Pyrite Nanorod Arrays as an Efficient Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 11828–11833.
- (23) Pascual, A.; Yoda, S.; Barawi, M.; Clamagirand, J. M.; Ares, J. R.; Ferrer, I. J.; Sánchez, C. Iron Pyrite from Iron Thin Films: Identification of Intermediate

- Phases and Associated Conductivity-Type Transitions. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 26440–26446.
- (24) Büker, K.; Alonso-Vante, N.; Tributsch, H. Photovoltaic Output Limitation of n-FeS₂ (pyrite) Schottky Barriers: A Temperature-dependent Characterization. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 5721–5728.
- (25) Antonucci, V.; Aricò, A. S.; Ielo, I.; Modica, E.; Candiano, G.; Monforte, G.; Giordano, N.; Antonucci, P. L. Natural Pyrite-Based Electrodes for Photoelectrochemical Applications. *Electrochimica Acta* **1993**, *38*, 123–128.
- (26) Seeliger, W.; Troughton, G. L.; Alonso-Vante, N.; Tributsch, H. Evidence for Site-Specific Interaction of Redox Species at the FeS₂ / Electrolyte Interface. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L166–L167.
- (27) Schaaf, N.-S.; Dohrmann, J. K.; Seeliger, W.; Tributsch, H. Photoanodic Reactions at Natural pyrite(100) Studied by Photocalorimetry: Internal Quantum and Energy Efficiencies and Peltier Heats after Different Surface Treatment. *Z. Phys. Chem.* **1996**, *196*, 93–107.
- (28) Echarri, A. L.; Sánchez, C. “n” Type Semiconductivity in Natural Single Crystals of FeS₂ (pyrite). *Solid State Commun.* **1974**, *15*, 827–831.
- (29) Büker, K.; Alonso-Vante, N.; Scheer, R.; Tributsch, H. Influence of Electrochemical Activation and Surface Orientation on the Photoresponse of Single Crystalline Pyrite/electrolyte and Pyrite/metal Junctions. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1994**, *98*, 674–682.
- (30) Ennaoui, A.; Tributsch, H. Light-Induced Electron Transfer and Photoelectrocatalysis of Chlorine Evolution at FeS₂ Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *204*, 185–195.
- (31) Ferrer, I. J.; Heras, C. de la; Sanchez, C. The Effect of Ni Impurities on Some Structural Properties of Pyrite Thin Films. *J. Phys. Condens. Matter* **1995**, *7*, 2115.
- (32) Lehner, S. W.; Newman, N.; Schilfgaard, M. van; Bandyopadhyay, S.; Savage, K.; Buseck, P. R. Defect Energy Levels and Electronic Behavior of Ni-, Co-, and As-Doped Synthetic Pyrite (FeS₂). *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 083717.
- (33) Díaz-Chao, P.; Ferrer, I. J.; Sánchez, C. Co Distribution through N-Type Pyrite Thin Films. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7116–7119.

- (34) Díaz-Chao, P.; Ares, J. R.; Ferrer, I. J.; Sánchez, C. Role of Cation Diffusion in the Formation Mechanism and Properties of Cobalt-Doped N-Type Pyrite Thin Films. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 4914–4924.
- (35) Ferrer, I. J.; De las Heras, C.; Sánchez, C. Physical Properties of Cu-Doped FeS₂ Pyrite Thin Films. *Appl. Surf. Sci.* **1993**, *70–71, Part 2*, 588–592.
- (36) Ding, W.; Wang, X.; Peng, H.; Peng, Z.; Dong, B. Effect of Cu-Doping on the Electrochemical Performance of FeS₂. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 4704–4710.
- (37) Büker, K.; Fiechter, S.; Eyert, V.; Tributsch, H. Photoelectrochemistry of Highly Zn-Doped Pyrite as Compared with Isostructural FeS₂. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 261–265.
- (38) Xiao, P.; Fan, X.-L.; Zhang, H.; Fang, X.; Liu, L.-M. Increasing the Band Gap of FeS₂ by Alloying with Zn and Applying Biaxial Strain: A First-Principles Study. *J. Alloys Compd.* **2015**, *629*, 43–48.
- (39) Xia, J.; Lu, X.; Gao, W.; Jiao, J.; Feng, H.; Chen, L. Hydrothermal Growth of Sn⁴⁺-Doped FeS₂ Cubes on FTO Substrates and Its Photoelectrochemical Properties. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 6932–6939.
- (40) Gonell, F.; Haro, M.; Sánchez, R. S.; Negro, P.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J.; Julián-López, B.; Gimenez, S. Photon Up-Conversion with Lanthanide-Doped Oxide Particles for Solar H₂ Generation. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 11279–11284.
- (41) Hu, S.; Chi, C.-Y.; Fountaine, K. T.; Yao, M.; Atwater, H. A.; Dapkus, P. D.; Lewis, N. S.; Zhou, C. Optical, Electrical, and Solar Energy-Conversion Properties of Gallium Arsenide Nanowire-Array Photoanodes. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1879–1890.
- (42) Antonio Pascual. La Formación de Películas Delgadas de Sulfuros Metálicos Investigada Mediante Medidas in Situ de Sus Propiedades de Transporte, Universidad Autónoma de Madrid, 2005.
- (43) Jianling Fan; Senkai Lu. First-Principles Calculation of Electronic Structure of the Cu-Doped Pyrite FeS₂. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *652-654*, 590–593.
- (44) Satoko Yoda; Fabrice Leardini; Eduardo Flores; Mariam Barawi; J.M Clamagirand; Jose Ramón Ares; I. J. Ferrer; C. Sánchez. The Effect of Ti-Doping and Substrates on the Thermoelectric Properties of Pyrite Thin Films. In: Madrid. Spain, 2014.

- (45) Ferrer, I. J.; Ares, J. R.; Sánchez, C. R. N-Type Pyrite Thin Films Obtained by Doping with Titanium. *Solid State Phenom.* **2001**, 80-81, 281–286.
- (46) Pascual, A.; Diaz-Chao, P.; Ferrer, I. J.; Sánchez, C.; Ares, J. R. On the Growth and Doping of Fe/Ti Chalcogenide Thin Films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 87, 575–582.
- (47) Ares, J. R.; Pascual, A.; Ferrer, I. J.; Sánchez, C. Grain and Crystallite Size in Polycrystalline Pyrite Thin Films. *Thin Solid Films* **2005**, 480–481, 477–481.
- (48) Gomes, A.; Ares, J. R.; Ferrer, I. J.; da Silva Pereira, M. I.; Sánchez, C. Formation of N-Type Pyrite Films from Electrodeposited Iron Sulphides: Effect of Annealing Temperature. *Mater. Res. Bull.* **2003**, 38, 1123–1133.
- (49) J.M Clamagirand; J. R. Ares; M. Barawi; I. J. Ferrer; C. Sánchez. Formation, Morphology and Thermoelectrical Properties of Titanium Trisulfide Films. In; Aalborg, Dinamarca, 2012.
- (50) Nevskaiya, D. M.; Ferrer, I. J.; Sánchez, C. Open Circuit Photopotentials in N-FeS₂ Natural Single-Crystal/aqueous Electrolyte Junctions. *Sol. Energy Mater.* **1991**, 22, 127–135.
- (51) Hamilton, I. C.; Woods, R. An Investigation of Surface Oxidation of Pyrite and Pyrrhotite by Linear Potential Sweep Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 118, 327–343.
- (52) Yu, Q.; Cai, S.; Jin, Z.; Yan, Z. Evolutions of Composition, Microstructure and Optical Properties of Mn-Doped Pyrite (FeS₂) Films Prepared by Chemical Bath Deposition. *Mater. Res. Bull.* **2013**, 48, 3601–3606.
- (53) Ferrer, I. J.; Nevskaiya, D. M.; de las Heras, C.; Sánchez, C. About the Band Gap Nature of FeS₂ as Determined from Optical and Photoelectrochemical Measurements. *Solid State Commun.* **1990**, 74, 913–916.
- (54) Altermatt, P. P.; Kiesewetter, T.; Ellmer, K.; Tributsch, H. Specifying Targets of Future Research in Photovoltaic Devices Containing Pyrite (FeS₂) by Numerical Modelling. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, 71, 181–195.
- (55) Barawi, M.; Ferrer, I. J.; Ares, J. R.; Sánchez, C. Hydrogen Evolution Using Palladium Sulfide (PdS) Nanocrystals as Photoanodes in Aqueous Solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 20544–20549.
- (56) Kim, H.; Kim, J.; Kim, W.; Choi, W. Enhanced Photocatalytic and Photoelectrochemical Activity in the Ternary Hybrid of CdS/TiO₂/WO₃

- through the Cascadal Electron Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9797–9805.
- (57) Buehler, N.; Meier, K.; Reber, J. F. Photochemical Hydrogen Production with Cadmium Sulfide Suspensions. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3261–3268.
- (58) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299.



CONCLUSIONES

El objetivo principal de esta tesis es la investigación de TiS_3 , PdS y $Ti - FeS_2$ como fotoelectrodos en celdas fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno. Con este propósito se han sintetizado los diferentes materiales y caracterizado sus propiedades estructurales, morfológicas y de transporte. Como veíamos en la introducción, una de las principales características que debe presentar un semiconductor para ser utilizado como fotoelectrodo en estas celdas es la capacidad de absorber energía del espectro solar en el rango del visible, y la posición adecuada de sus niveles de energías para dar lugar a la fotodisociación del agua.

Las conclusiones finales de esta Tesis se pueden resumir en las siguientes:

1. Se ha descrito el diagrama de niveles de energía de las interfaces SC/electrolito como se ve en la figura R1, a partir de los valores del potencial de banda plana en cada interfase y de la energía de banda prohibida de los semiconductores, determinados en esta tesis. Se concluye que los tres materiales son termodinámicamente favorables a la descomposición del agua.

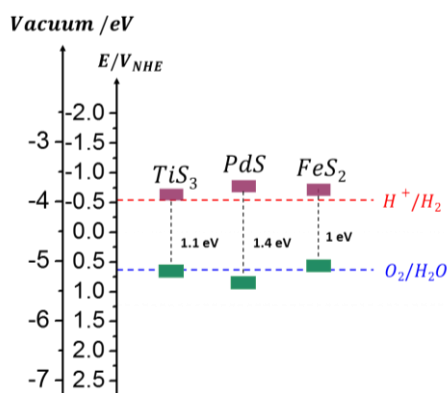


Figura R1. Posición de los niveles de energía de TiS_3 , PdS y $Ti-FeS_2$ con respecto a los potenciales de oxidación y reducción del agua a $pH=9.5$.

Si comparamos los tres materiales, a primera vista el *PdS* parecería el más adecuado para la fotoelectrólisis del agua termodinámicamente ya que la banda de conducción y la banda de valencia se encuentra por encima y por debajo del potencial de reducción y oxidación del agua, respectivamente, lo que haría pensar en la posibilidad de llevar a cabo la reacción sin la aplicación de un potencial de polarización. Las posiciones de *TiS₃* y *Ti – FeS₂* serían favorables para la reducción pero no para la oxidación del agua. Sin embargo al realizar las medidas, se ha visto que en todos ellos (incluido el *PdS*) es necesario aplicar un pequeño potencial externo, para que la reacción de evolución de hidrógeno tenga lugar.

2. Se ha obtenido hidrógeno fotogenerado en las tres interfaces estudiadas y se ha cuantificado mediante espectrometría de masas. En la tabla R1 pueden verse los flujos de hidrógeno y la eficiencia de conversión de cada sistema a 0.3 V vs. Ag/AgCl. A este potencial los mayores flujos de hidrógeno se obtienen con *TiS₃*. En este caso, se obtienen flujos de hidrógeno desde potenciales de 0V vs. Ag/AgCl, sin embargo en el caso de *PdS* y *Ti – FeS₂* este potencial debe elevarse hasta 0.3V vs. Ag/AgCl.

Material	Flujo H ₂ (μmolH ₂ /min)	Eficiencia fotoconversión η(%)
TiS₃	1.94± 0.05	7.30 ± 0.02
PdS	0.04± 0.05	0.08 ± 0.02
Ti-FeS₂	0.85 ± 0.05	0.24 ± 0.02

Tabla R1. Flujos de hidrógeno fotogenerado y eficiencias de conversión para *TiS₃*, *PdS* y *Ti – FeS₂* a 0.3V vs. Ag/AgCl.

3. De las medidas de eficiencia se concluye que el más eficiente de los tres sulfuros es el *TiS₃*. Este resultado concuerda con las respuestas en fotocorrientes.

Sin embargo, el TiS_3 presenta un problema de estabilidad mecánica, que hace que a reacciones de generación muy prolongadas comience a separarse del sustrato, disminuyendo la eficiencia. En el PdS se ha observado estabilidad hasta potenciales de $0.5V$ vs. $Ag/AgCl$ pero las eficiencias son muy bajas. En el caso de la pirita, se ha visto que presenta estabilidad hasta potenciales de $0.4V$ vs. $Ag/AgCl$, a los cuales obtiene una eficiencia de conversión de 2.48%.

En conclusión, las líneas más interesantes a desarrollar serían investigar la forma de conseguir estabilidad mecánica para los fotoelectrodos de TiS_3 y de pirita y conseguir mediante dopaje ampliar la energía de banda prohibida de ambos semiconductores para conseguir la reacción de fotodisociación del agua mediante fotocátalisis en ausencia de potencial externo.



ANEXO

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN LÁMINAS
DELGADAS DE MAGNESIO Y SULFUROS DE TITANIO.





L almacenamiento del hidrógeno es otro cuello de botella en el Sistema solar hidrógeno, tal y como se explica en la introducción de este trabajo

Técnicas para el estudio del almacenamiento de hidrógeno en materiales

Como parte complementaria a la realización de esta tesis, se han llevado a cabo diversos experimentos en el estudio del almacenamiento de hidrógeno en diversos materiales. En primer lugar se han llevado a cabo algunos en el laboratorio MIRE de esta universidad, relacionados con la comulación de este gas en láminas delgadas de magnesio en función de su espesor, y por otra parte se llevaron a cabo otros experimentos en la estancia realizada en el *Equipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares* (CMTR) del *Institut de Chimie et des Matériaux* (CNRS) en Francia en la cual se estudió la posibilidad de utilizar sulfuros de titanio como almacenadores de hidrógeno. Aquí se detallan los procedimientos experimentales llevados a cabo para realizar dichas investigaciones, las cuales serán presentadas al final de esta tesis en formato de artículos de investigación que han sido publicados revistas científicas.

Sistema Sievert

Principios generales del Método Sievert

Este método, basándose en mediciones manométricas, se utiliza para determinar la cantidad de hidrógeno absorbido o desorbido en una muestra durante la reacción sólido-gas. Una cierta cantidad de hidrógeno se introduce por primera vez en un volumen de recipiente calibrado a una determinado la temperatura. Mediante la medición de la presión en este volumen, es posible conocer el número inicial de moles de hidrógeno n_i . El gas se expande a otro volumen previamente

calibrado que contiene la muestra que puede reaccionar con hidrógeno. La adsorción/absorción del hidrógeno causa una variación de la presión en el volumen total y se alcanza el equilibrio cuando la presión deja de variar. El número final de moles de hidrógeno n_f se determina a partir de la presión de equilibrio final. Por lo tanto, la determinación precisa de n_i y n_f es esencial para calcular la absorción de hidrógeno de una muestra. En una primera aproximación, se puede utilizar la ley de los gases ideales para calcular el número de moles de hidrógeno a una presión inferior a 1 MPa.

$$n = \frac{PV}{RT} \quad \text{A. 1}$$

donde P es la presión de hidrógeno en el depósito (Pa), V el volumen del depósito (m^3), T es la temperatura del depósito (K) y R la constante de los gases ($R = 8.314 J / molK$). Este modelo asume que no existe fuerza de interacción entre las moléculas de hidrógeno y considera que las moléculas de gas como masas puntuales sin volumen significativo.

Para tener en cuenta el comportamiento del gas real como es el hidrógeno a mayores presiones (0 – 10MPa) y temperaturas (100 – 1000K), *Hemmes*¹¹ desarrolla un modelo derivado de la ecuación de Van der Waals:

$$n = \frac{\left(P + a(P) \frac{n^\alpha}{V^\alpha}\right) (V - nb(P))}{RT} \quad \text{A. 2}$$

donde $a(P)$ y $b(P)$ dependen de la presión y α de la temperatura, de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$a(P) = \exp(a_1 + a_2 \ln(P)) - \exp(a_3 + a_4 \ln(P)) \quad \text{para } P > 0.1MPa \quad \text{A. 3}$$

$$b(P) = \sum_{i=0}^8 b_i (\ln(P))^i \quad \text{para } P > 10 \text{ MPa} \quad \text{A. 4}$$

$$b(P) = b(P = 10 \text{ MPa}) \quad \text{para } P < 10 \text{ MPa} \quad \text{A. 5}$$

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 \quad \text{A. 6}$$

la solución numérica de la ecuación 2.26 se obtiene de acuerdo con el método de Newton utilizada para resolver la siguiente ecuación:

$$f(n) = \left(P + a(P) \frac{n^\alpha}{V^\alpha} \right) (V - nb(P)) - nRT \quad \text{A. 7}$$

Se resuelve mediante un proceso de iteración, considerando el valor inicial de n como $n_0 = PV/RT$. Las siguientes estimaciones de n_i son calculadas mediante la relación $n_{i+1} = n_i - f(n_i)/f'(n_i)$ hasta que se alcanza una convergencia, siendo $f'(n_i)$ la derivada molar de $f(n_i)$.

El método *Hemmes* se ha utilizado para calcular la absorción de hidrógeno a partir de mediciones manométricas en un aparato de tipo Sievert.

Sistema experimental.

Un aparato típico tipo Sievert (Figura 2.20) está formado por un dispositivo de volúmenes calibrados, incluyendo un Volumen de reservorio V_r , un volumen de soporte de la muestra V_s y un volumen de la cruz V_{CR} . El dispositivo está equipado con un medidor de presión que mide la presión en V_{CR} . El volumen transversal incluye el volumen del sensor de presión. Dependiendo de la cantidad de la muestra y de la sensibilidad de las mediciones, se pueden utilizar como volumen inicial V_{CR} o $V_{CR} + V_r$ antes de la expansión a V_s . El banco está conectado a la atmósfera para vaciarse cuando la presión de hidrógeno excede $0,1 \text{ MPa}$ y a una bomba para

evacuar el gas residual del sistema ($P_{vac} \sim 1 \text{ Pa}$). La muestra se coloca en un portamuestras que se introduce en un horno eléctrico (medidas a alta temperatura) se mantiene en ambiente o bien se introduce en un recipiente con nitrógeno líquido (medidas a baja temperatura).

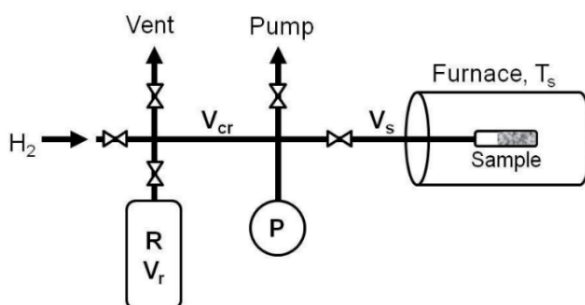


Figura A.1. Representación esquemática de un típico sistema Sievert.

Espectroscopia de desorción térmica (TDS)

La Espectroscopia de desorción térmica (*TDS*) es una técnica comúnmente utilizada para determinar la cinética de descomposición de hidruros metálicos. La configuración aquí utilizada está diseñada para trabajar bajo flujos de argón.

Se compone de un espectrómetro de masas cuadrupolar (*QMS 200 de Balzers*) para el análisis de gases acoplada a un calorímetro diferencial de barrido (*DSC4 Perkin Elmer*) a través de un fino capilar. En la figura 2.21 se puede observar una representación esquemática de la configuración experimental. La muestra hidrogenada se introduce en un crisol de grafito situado en un sistema de doble horno. Como referencia se utiliza un crisol de grafito vacío.

Para llevar a cabo la medida se hace pasar un flujo controlado de *Ar* por el horno mientras y se impone una rampa de calentamiento lineal en ambos porta muestras (típicamente $323 \text{ a } 823 \text{ K}$). Una fracción del gas de mezcla $\text{Ar} + \text{H}_2$ se extrae por el tubo capilar a la cámara de vacío de alta contiene el *QMS*. La corriente

de iones H_2 medida por el espectrómetro de masas es por lo tanto proporcional a la tasa de desorción del hidruro. También es posible cuantificar la cantidad de hidrógeno desorbido por mediciones de calibración realizados con MgH_2 comercial (Alfa Aesar, 95% de pureza). Por lo tanto, se puede obtener una estimación precisa del hidrógeno desorbido (precisión típica de 98%) por la siguiente relación:

$$n_{H_2} = \varphi_{H_2} \int (i_2 - i_2^0) dt \quad \text{A.8}$$

donde φ_{H_2} es el factor de calibración determinado por la desorción de MgH_2 , i_2 es la corriente de los iones del hidrógeno en el espectrómetro de masas y i_2^0 es la señal de fondo debido a la atmósfera de H_2 residual en el sistema. La muestra se pesó antes y después del experimento para comparar la pérdida de masa de la cantidad medida de hidrógeno desorbido. En este sistema, el contacto con aire durante la carga de la muestra no se puede evitar a pesar de que se puede minimizar la transferencia rápida al horno.

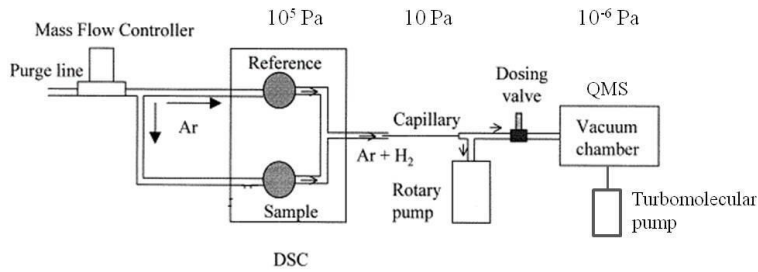


Figura A.2. Sistema experimental de las medidas DSC-MS.

Dado que el sistema DSC ofrece una medición precisa de la temperatura de la muestra, también es posible obtener resultados fiables sobre las mediciones de energía de activación. De hecho, la aplicación del método de Kissinger¹² para mediciones de TDS a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 o 20 K/

min) permite calcular la energía de activación de la desorción de hidrógeno de acuerdo con la ecuación:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad \text{A. 9}$$

donde E_a es la energía de activación ($kJ/molH_2$), A es el factor pre-exponencial (min^{-1}), β es el ratio de calentamiento (K/min), T_p es el pico de temperatura (K) y R es la constante de los gases. Por lo tanto, la representación de $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ frente a $\frac{1}{T_p}$ proporciona unas líneas rectas cuya intercepción es proporcional a la energía de activación.

Calorimetría diferencial de barrido de alta presión (DSC-HP)

La estabilidad térmica de los sulfuros de titanio ha sido probada por medio de calorimetría diferencial de barrido (*DSC*) en flujo de argón. Esta técnica termo-analítica mide la diferencia en la cantidad de calor requerida para mantener una muestra a la misma temperatura de referencia durante una rampa de temperatura. El flujo de calor grabado puede ser asociado a eventos térmicos en el material tales como la descomposición de fase o de fusión.

Para llevar a cabo la medida unos pocos mg de la muestra se introduce en un crisol de grafito y se coloca en un *DSC TA Instrument Q100*. El flujo de calor se registra como función de la temperatura durante las rampas de calentamiento y enfriamiento de entre 323 y 823 K a una velocidad constante de 5 K/min . Se mide una referencia en las mismas condiciones experimentales con un crisol vacío antes de cada experimento.

La Calorimetría diferencial de barrido de alta presión (*DSC – HP*) se basa en el mismo principio que el estándar *DSC* pero permite mediciones bajo presión de

hidrógeno. En consecuencia, es posible medir el flujo de calor asociado a la absorción o desorción de hidrógeno durante el calentamiento y rampas de temperatura de enfriamiento. La muestra se introduce en una celda de alta presión que encaja en el horno de *DSC*. La celda de referencia es idéntica y se coloca en el horno de referencia. La celda que contiene la muestra está conectada a un panel de gas de alta presión equipado con un medidor de presión y un volumen de recipiente grande para mantener la presión lo más constante posible durante la duración del experimento. La celda se purga con gas de hidrógeno dos veces antes de iniciar la medición. Entonces, se introduce una presión de hidrógeno conocida en el sistema y se mantiene durante todo el experimento. Se programan rampas de temperatura en el intervalo de temperatura deseado para observar los posibles eventos de adsorción y desorción. Esta técnica permite la caracterización de las propiedades de ciclado de un material mediante la observación de la forma, posición y tamaño de la evolución de los picos de flujo de calor.

Bibliografía

- (1) Nejat Veziroğlu, T. Quarter Century of Hydrogen Movement 1974–2000. *Int. J. Hydrog. Energy* **2000**, *25*, 1143–1150.
- (2) Ball, M.; Wietschel, M. The Future of Hydrogen – Opportunities and Challenges. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 615–627.
- (3) King, R. O.; Wallace, W. A.; Mahapatra, B. The Oxidation, Ignition, and Detonation of Fuel Vapors and Gases: Vi. the Prevention of Pre-Ignition and Detonation in Gas Engines. *Can. J. Res.* **1948**, *26f*, 366–373.
- (4) Hoffman, K. C.; Reilly, J. J.; Salzano, F. J.; Waide, C. H.; Wiswall, R. H.; Winsche, W. E. Metal Hydride Storage for Mobile and Stationary Applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **1976**, *1*, 133–151.
- (5) Satyapal, S.; Petrovic, J.; Read, C.; Thomas, G.; Ordaz, G. The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards Meeting Hydrogen-Powered Vehicle Requirements. *Catal. Today* **2007**, *120*, 246–256.
- (6) Von Helmolt, R.; Eberle, U. Fuel Cell Vehicles: Status 2007. *J. Power Sources* **2007**, *165*, 833–843.
- (7) Dutta, S. A Review on Production, Storage of Hydrogen and Its Utilization as an Energy Resource. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 1148–1156.
- (8) Felderhoff, M.; Weidenthaler, C.; Helmolt, R. von; Eberle, U. Hydrogen Storage: The Remaining Scientific and Technological Challenges. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2643–2653.
- (9) Kustov, L. M.; Tarasov, A. L.; Sung, J.; Godovsky, D. Y. Hydrogen Storage Materials. *Mendeleev Commun.* **2014**, *24*, 1–8.
- (10) Graham, T. *Philos. Trans. Roy. Soc.* **1866**, *156*, 399.
- (11) Hemmes, H.; Driessen, A.; Griessen, R. Thermodynamic Properties of Hydrogen at Pressures up to 1 Mbar and Temperatures between 100 and 1000K. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1986**, *19*, 3571.
- (12) Blaine, R. L.; Kissinger, H. E. Homer Kissinger and the Kissinger Equation. *Thermochim. Acta* **2012**, *540*, 1–6.